

**Valorização da casca do pinhão, um subproduto da
semente de *Araucaria angustifolia*, para produção de
materiais poliméricos**

Stephany Cunha de Rezende

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança para obtenção do
Grau de Mestre em Qualidade e Segurança Alimentar*

Orientado por

Professora Doutora Maria Filomena Barreiro

Professora Doutora Fernanda Vitória Leimann

**Bragança
2016**

Aos meus pais

À minha irmã

Agradecimentos

Aos meus orientadores Professora Doutora Maria Filomena Barreiro, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão, do Instituto Politécnico de Bragança e Professora Doutora Fernanda Vitória Leimann, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Campo Mourão, pelos conhecimentos repassados, pela capacidade científica e pela disposição de tempo e atenção para orientação deste trabalho, muito obrigada!

Ao João Pinto, do Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE), por todo o conhecimento compartilhado, paciência e ajuda durante todo o trabalho.

A todos os professores do Núcleo de Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira, por contribuírem com a minha formação académica e pela oportunidade ofertada para estudo no Instituto Politécnico de Bragança.

À minha querida amiga Júlia, pelas palavras de conforto e conselhos, obrigada pela amizade e por sempre se fazer presente na minha vida.

A todos os amigos que de alguma forma contribuíram nesta etapa da minha vida, aos que já conhecia e aos que conheci em Portugal. Em especial ao Ivo, por todo o apoio e compreensão.

Agradeço à minha irmã Jéssica, por me apoiar, ainda que esteja distante, e por ser um modelo de perseverança. Tenho grande admiração e orgulho de você.

Um agradecimento especial aos meus pais, Lenilda e Paulo, por todo o apoio e amor que me dedicaram até hoje, todas as minhas conquistas não seriam possíveis sem vocês.

Este trabalho foi em parte financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia; Projeto NORTE-01-0145-FEDER-000006.



Sumário

Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Figuras	xi
Lista de Abreviaturas	xiii
Resumo.....	xv
Abstract	xvii
1. Motivação e objetivos do trabalho.....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Histórico e cultivo da <i>Araucaria angustifolia</i> (Bertol.) Kuntze.....	7
2.2. Produção do pinhão e características físico-químicas e nutricionais.....	8
2.3. Subprodutos do pinhão	10
2.4. Obtenção de polióis através de oxipropilação	11
2.5. Mecanismo da reação de oxipropilação	13
2.6. Estudos de oxipropilação para incorporação em materiais poliméricos ..	16
3. Materiais e métodos	21
3.1. Reagentes e amostras.....	21
3.2. Métodos de caracterização e preparação dos polióis e compósitos	23
3.2.1. Caracterização da casca de pinhão.....	23
3.2.1.1. Teor de cinzas e humidade	23
3.2.1.2. Composição lenhocelulósica	24
3.2.1.3. Extratáveis	25
3.2.1.4. Propriedades térmicas	25
3.2.2. Procedimento para a oxipropilação da casca de pinhão	26
3.2.3. Caracterização dos polióis	27
3.2.3.1. Biomassa (casca de pinhão (CP)) por reagir	27

3.2.3.2.	Determinação do teor de homopolímero	27
3.2.3.3.	Determinação do índice de hidroxilo	28
3.2.3.4.	Viscosidade (μ).....	29
3.2.4.	Materiais compósitos.....	29
3.2.4.1.	Oxipropilação parcial da casca de pinhão.....	30
3.2.4.2.	Remoção e quantificação do teor de homopolímero	30
3.2.4.3.	Obtenção dos materiais compósitos por prensagem a quente.....	30
4.	Resultados e discussões	35
4.1.	Caracterização da casca de pinhão	35
4.2.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
4.3.	Oxipropilação da casca de pinhão.....	37
4.4.	Caracterização dos polióis.....	38
4.4.1.	Biomassa (casca de pinhão (CP)) por reagir.....	39
4.4.2.	Determinação do teor de homopolímero	41
4.4.3.	Determinação do índice de hidroxilo	42
4.4.4.	Viscosidade (μ).....	43
4.5.	Materiais Compósitos	44
4.5.1.	Oxipropilação parcial da casca de pinhão	44
4.5.2.	Determinação do teor de homopolímero	46
4.5.3.	Preparação de compósitos por prensagem a quente	46
5.	Conclusões e trabalhos futuros	51
6.	Referências.....	55
Anexos.....		65
Anexo 1.....		63
Anexo 2.....		75
Anexo 3.....		77
Anexo 4.....		91

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição lenhocelulósica e de extratáveis (n-hexano, diclorometano, metanol e água) na casca de pinhão utilizada neste estudo.	35
Tabela 2. Formulações e condições registadas nas reações de oxipropilação da CP.	38
Tabela 3. Resíduos que não reagiram para todas as formulações utilizadas.	39
Tabela 4. Viscosidade (μ) dos polióis a 20 °C para todas as formulações utilizadas.	44
Tabela 5. Formulações para as reações de oxipropilação parcial para incorporação em materiais compósitos	45
Tabela 6. Teor de homopolímero para todas as formulações utilizadas nas reações de oxipropilação parcial.	46
Tabela 7. Caracterização dos polióis obtidos em relação ao teor de homopolímero e índice de hidroxilo (IOH).	75

Lista de Figuras

Figura 1. Araucaria angustifolia (Bertol.) Kuntze. por Sidnei Recco (http://www.panoramio.com/photo/75589244).....	7
Figura 2. Pinha com sementes de A. angustifolia por Eduardo Bassetti/Santur (http://g1.globo.com).....	9
Figura 3. Representação esquemática da reação de oxipropilação de subprodutos ricos em OH (Adaptada de Soares, 2011).	12
Figura 4. Uma visão integrada dos produtos gerados através da reação de oxipropilação e sua posterior utilização na produção de poliuretanos, poliésteres e compósitos (Adaptada de Pinto, 2015).....	13
Figura 5. Representação esquemática do mecanismo da reação de oxipropilação e homopolimerização (Adaptada de Soares, 2011).	15
Figura 6. (A) Casca de pinhão antes de triturar; (B) Casca de pinhão depois de triturar destinada aos ensaios de oxipropilação total.	21
Figura 7. (A) Casca de pinhão antes de triturar; (B) Casca de pinhão após ser triturada e peneirada destinada aos ensaios de oxipropilação parcial.	22
Figura 8. Aparelho de Análise Termogravimétrica.	25
Figura 9. Reator de pressão Parr com controlador.	26
Figura 10. (A) Prensa de pratos aquecidos; (B) Molde para compósitos.	31
Figura 11. Curvas termogravimétricas obtidas para a amostra de CP com azoto e ar atmosférico.	36
Figura 12. Biomassa por reagir (Base-substrato) em função das séries utilizadas.....	40
Figura 13. Biomassa por reagir (Base-poliol) em função das séries utilizadas.	40
Figura 14. Evolução do teor de homopolímero para cada série CP/OP (30/70, 20/80 e 10/90) em função do teor de catalisador (5, 10, 15 e 20%).	42
Figura 15. Evolução do teor de homopolímero para cada teor de catalisador (5, 10, 15 e 20%) em função da razão CP/OP (30/70, 20/80 e 10/90).	42
Figura 16. Evolução do índice de hidroxilo (IOH) em função das séries utilizadas.	43
Figura 17. Evolução do índice de hidroxilo (IOH) em função da percentagem de catalisador (KOH) para as séries 30/70, 20/80 e 10/90.	43
Figura 18. Materiais compósitos para as formulações B, C e D.	47
Figura 19. Materiais compósitos para as formulações F, G, H e I.	47
Figura 20. Materiais compósitos para as formulações J, K, L e M.	48

Lista de Abreviaturas

BPR – Biomassa por reagir

CP – Casca de pinhão

CP/OP – Relação casca de pinhão e óxido de propileno

DTG – Termogravimétrica diferencial

IOH – Índice de hidroxilo

KOH – Hidróxido de potássio

M_{CP} – Massa de casca de pinhão

min – Minutos

M_{KOH} – Massa de hidróxido de potássio

m/m – Relação massa/massa

m/v – Relação massa/volume

n.a. – Não aplicável

OOP – Oligómeros de óxido de propileno

OP – Óxido de propileno

Pa – Pascal

p. ex. – Por exemplo

P_{máx} – Pressão máxima

s – Segundos

t P_{máx} – Tempo para pressão máxima

t reação – Tempo de reação

t T_{máx} – Tempo para temperatura máxima

TGA – Análise termogravimétrica

T_{máx} – Temperatura máxima

T_{set} – Temperatura de *set point*

V_{OP} – Volume de óxido de propileno

μ - Viscosidade

Resumo

A valorização de resíduos agroflorestais, nomeadamente os que não têm valor comercial, têm atraído o interesse de académicos e industriais contribuindo para gerar novas alternativas na área dos produtos químicos, materiais e energia. O objetivo é não só promover a sua reutilização para gerar produtos de valor acrescentado, mas também a de destacar a produção de produtos de base biológica a partir de recursos renováveis. Este é um tema de interesse para vários setores industriais, nomeadamente as agroindústrias, onde a economia circular é cada vez mais um fator necessário à sustentabilidade. Na economia circular espera-se que no futuro todos os produtos condenados ao lixo possam renascer para uma segunda vida, resultando em benefícios ambientais e económicos.

Araucaria angustifolia é uma árvore conífera nativa da América do Sul, encontrada no Sul e Sudoeste do Brasil, faz parte da vegetação da Mata Atlântica sendo a sua semente conhecida por pinhão brasileiro. Resultante do consumo do pinhão brasileiro para fins alimentares, surge como resíduo a casca do pinhão, um resíduo lenhocelulósico com potencial para ser usado como matéria-prima para a produção de materiais poliméricos. Neste contexto, este trabalho inclui a caracterização da casca de pinhão brasileiro e a sua posterior utilização para a produção de polióis através de um processo de oxipropilação.

Foram seguidas duas alternativas: (i) oxipropilação total para produzir polióis líquidos e (ii) oxipropilação parcial para produzir polióis bifásicos (poliol líquido reforçado com biomassa da mesma natureza). Os primeiros foram caracterizados e as suas propriedades comparadas com outros produtos semelhantes para prever as utilizações mais adequadas para os produtos obtidos. Os segundos foram utilizados para produzir materiais compósitos por prensagem a quente.

A casca de pinhão foi caracterizada em relação ao teor de cinzas e humidade, 1,7 e 5,0%, respetivamente e, conteúdo lenhocelulósico, para o qual se obtiveram valores de 26,9% de celulose, 13,8% de hemiceluloses, ou seja, 40,7% de holocelulose (celulose e hemiceluloses), 36,2% de lenhina insolúvel e 0,4% lenhina solúvel. Além disso, para os extratáveis, a casca apresentou 5,9% na extração com metanol e 6,9% na extração com água, indicando quantidades maioritárias de substâncias hidroxiladas e componentes polares, comparativamente aos componentes mais apolares (extração com hexano e diclorometano).

A oxipropilação foi realizada num reator de pressão equipado com um controlador destinado à monitorização da temperatura, pressão e velocidade de agitação. A temperatura de *set point* (valor máximo até o qual é feito o aquecimento) utilizada foi de 160 °C e foram produzidos 12 polióis com teor de biomassa (base no substrato) entre 3,6 e 77,4%, teor de homopolímero variando de 4,4 a 64,5% e índice de hidroxilo de 258,2 a 607,1 mg KOH/g. Em relação à viscosidade, os polióis com razões casca de pinhão/óxido de propileno (CP/OP) baixas (10/90) apresentaram viscosidades inferiores a 5,0 Pa.s a 20 °C.

A oxipropilação parcial foi realizada usando temperaturas de *set point* de 135 e 150 °C, utilizando diferentes proporções de CP/OP e percentagens de catalisador KOH de 5 e 10%. Os ensaios com razão CP/OP de 33,3/66,7 (m/v) com *set point* de 135 °C resultaram em materiais compactos, com boas proporções de material oxipropilado e ligação das partes, porém os ensaios com razão CP/OP de 25/75 (m/v) também com *set point* de 135 °C, apresentaram as melhores características de ligação e proporções de material oxipropilado/material não oxipropilado, demonstrando boas condições para a reação de oxipropilação parcial para incorporação em materiais compósitos.

Palavras-chave: Resíduos agroflorestais; casca de pinhão brasileiro; oxipropilação; polióis líquidos e bifásicos; materiais compósitos.

Abstract

The valorisation of agro-forestry residues, namely the ones which do not have commercial value, have attracted the interest of academia and industrials contributing to generate new alternatives in the field of chemicals, materials and energy. The purpose is not only to promote their reuse to generate new value-added products, but also to highlight the production of bio-based products from renewable resources. This is a hot topic for several industrial sectors, namely the agroindustry, where the circular economy is an important factor towards sustainability. In circular economy it is expected that, in a near future, all the wasted products can gain a second life, resulting in both environmental and economic benefits.

Araucaria angustifolia is a coniferous tree native of South America, found in the South and Southwest of Brazil, part of a whole vegetation of the Atlantic Forest whose seed is known as the Brazilian pine-fruit. As a result of Brazilian pine-fruit consumption, pine-fruit shell, a lignocellulosic residue with potential to be used as a raw material to produce polymeric materials is generated. In this context, this work comprises the characterization of pine-fruit shell and their subsequent use to produce polyols through an oxypropylation process. Two different alternatives have been followed: (i) total oxypropylation to produce liquid polyols and (ii) partial oxypropylation to produce biphasic polyols (liquid polyols reinforced with biomass of the same nature). The first polyols were characterized and their properties compared with equivalent products to draw some of possible applications. The second ones were tested to produce composite materials by hot pressing.

The pine-fruit shell was characterized in relation to the ash content and moisture, 1.7 and 5.0%, respectively, and lignocellulose content, which was obtained values of 26.9% cellulose, 13.8% hemicellulose, 40.7% of holocellulose (cellulose and hemicellulose), 34.6% insoluble lignin and soluble lignin 0.4%. Moreover, for extractable, the shell presented 5.9% in the extraction with methanol and 6.9% in the extraction with water, indicating majority amounts of hydroxylated substances and polar components compared with nonpolar components (extraction with hexane and dichloromethane).

The oxypropylation was conducted in a pressure reactor equipped with a controller for monitoring temperature, pressure and stirring speed. The set point (target value to which the system is heated) was 160 °C, and 12 polyols containing unreacted

pine-fruit shell residues between 3.6-77.4%, an homopolymer content ranging from 4.4-64.5% and an hydroxyl index comprised between 258.2-607.1 mg KOH/g, were produced. Regarding the viscosity, polyols having low pine-fruit shell/propylene oxide (CP/OP) ratios (10/90) had viscosities below of 5.0 Pa.s at 20 °C.

The partial oxypropylation was fulfilled with set point of 135 and 150 °C, using different CP/OP ratios, with KOH contents of 5 and 10%. The assays with a CP/OP ratio of 33.3/66.7 (m/v) using a set point of 135 °C resulted in compact materials, with good proportions of oxypropylated material and binding between the parts. The assays with a CP/OP ratio of 25/75 (w/v), also with set point of 135 °C, showed the best binding characteristics and proportions of oxypropylated material/non oxypropylated material representing suitable conditions for the partial oxypropylation reaction having in view incorporation into composite materials.

Keywords: Agro-forestry residues, Brazilian pine-fruit shell, oxypropylation, liquid and biphasic polyols, composite materials.

Capítulo 1.

Motivação e objetivos do trabalho

1. Motivação e objetivos do trabalho

Araucaria angustifolia é uma espécie de conífera nativa da América do Sul, encontrada nas regiões Sul e Sudoeste do Brasil, fazendo parte do conjunto vegetacional da Mata Atlântica. Sendo uma espécie dominante de um habitat raro, a *Araucaria angustifolia* é de grande importância econômica para as populações locais (Guerra *et al.*, 2000). A semente de *A. Angustifolia* é designada por pinhão. É um produto sazonal que está disponível no período de abril a agosto sendo este muito consumido nas festas regionais do Sul do Brasil (Cladera-Oliveira *et al.*, 2012; Santos *et al.*, 2002). A parte comestível do pinhão é a polpa, porém este contém um revestimento muito resistente, denominado casca, um material lenhocelulósico descrito também como sendo um material rico em polifenóis (Cordenunsi *et al.*, 2004).

A perspectiva de valorização dos resíduos agroindustriais e agrofloretais, com valor comercial baixo ou inexistente, têm despertado o interesse dos acadêmicos e industriais, com o intuito do seu reaproveitamento para gerar produtos de valor acrescentado. Uma das alternativas possíveis consiste na produção de polióis a partir da oxipropilação desses resíduos.

A oxipropilação da biomassa compreende uma polimerização por abertura de anel (anel do óxido de propileno (OP)), e adição destes segmentos aos grupos OH (na realidade anão alcoolato) presentes neste substrato, formando um poliol (Arbenz e Avérous, 2015). Os polióis líquidos gerados por oxipropilação de subprodutos possuem propriedades semelhantes aos seus homólogos petroquímicos e como tal, podem ser usados com vantagem econômica na produção de vários materiais como por exemplo poliuretanos e poliésteres (Soares, 2011; Aniceto *et al.*, 2012).

Tendo em vista a produção de polióis por valorização de resíduos agroindustriais, este trabalho tem como objetivos:

- Caracterizar a casca do pinhão no que diz respeito à composição lenhocelulósica, teor de humidade, cinzas e extratáveis (n-hexano, diclorometano, metanol e água);
- Produzir polióis por processos de oxipropilação (oxipropilação total e parcial), usando a casca do pinhão como substrato, e utilizando um reator de pressão. Serão testadas diferentes razões biomassa/óxido de propileno e percentagem de catalizador;

Motivação e objetivos do trabalho

- Caracterizar os polióis obtidos (no caso dos polióis líquidos) quanto ao índice de hidroxilo (IOH), teor de biomassa por reagir, viscosidade e teor de homopolímero formado;
- Estudar a viabilidade de incorporação dos polióis produzidos em novos materiais (materiais compósitos obtidos por prensagem a quente).

Capítulo 2.

Revisão bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Histórico e cultivo da *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze

A espécie *Araucaria angustifolia* pertence à família Araucariaceae, sendo a mesma descrita por Bertoloni em 1820 como *Columbea angustifolia* Bert., posteriormente redescrita por Richard, em 1922, como *Araucaria brasiliana* Rich. e retificada por Otto Kuntze como *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze (Soares e Mota, 2004).

Araucaria angustifolia (Bertol.) Kuntze é uma conífera nativa da América do Sul encontrada no Sul e Sudoeste do Brasil e Norte da Argentina. O gênero *Araucaria* ocorre na América do Sul, Sudeste Asiático, Austrália e algumas ilhas da Oceania. São nativas da América do Sul, as espécies *A. araucana*, no Chile e Argentina, e *A. angustifolia*, no Brasil (Carvalho, 1994).

A espécie *A. angustifolia* faz parte de um conjunto vegetacional característico que ocorre dentro do domínio da Mata Atlântica, denominado zona de pinhais, mata de araucária, floresta de pinheiros ou, atualmente, *floresta ombrófila mista*, na qual misturam as floras tropical afro-brasileira e a temperada austro brasileira (Guerra *et al.*, 2000).

Sendo descrita por Solórzano-Filho e Kraus (1999) como uma árvore de rara beleza e arquitetura facilmente reconhecível, a *Araucaria angustifolia* pode ultrapassar 200 anos de tempo de vida, podendo atingir 35 metros de altura (Figura 1).



Figura 1. *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze. por Sidnei Recco
(<http://www.panoramio.com/photo/75589244>).

Durante várias décadas, sobretudo nos anos 90, a madeira de *A. angustifolia* foi intensamente explorada e considerada a principal madeira de exportação do Brasil, fato que quase culminou para o desaparecimento da espécie. Desde 2001, a legislação brasileira impede a exploração da madeira de araucárias nativas (Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2001) sendo esta reconhecida como uma espécie da flora brasileira ameaçada de extinção, segundo Ministério do Meio Ambiente (2008).

Segundo Guerra *et al.* (2000), a madeira de *A. angustifolia* contém 58,3% de celulose e 28,5% de lenhina, e sendo atualmente utilizada em pequena escala, pelas indústrias do setor de papel e celulose (numa faixa de 3% a 10%), devido às fibras longas que originam um papel mais resistente e de cor clara.

Sendo uma espécie dominante de um habitat raro, no qual há outras plantas de interesse medicinal, a *Araucaria angustifolia* é de grande importância econômica para as populações locais (Guerra *et al.*, 2000). A título de exemplo, a floresta das araucárias constitui uma fonte de inúmeros subprodutos florestais madeiráveis e não madeiráveis, como a erva-mate, que tem grande significado econômico para os estados do sul do Brasil (Santos *et al.*, 2002).

As populações naturais ou plantações de *A. angustifolia* no Brasil estão distribuídas principalmente nos estados mais ao sul do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. A semente de *A. angustifolia*, chamado pinhão, é um produto sazonal que é produzido no período de abril a agosto (Cladera-Oliveira *et al.*, 2012).

2.2. Produção do pinhão e características físico-químicas e nutricionais

A semente (ou pinhão) da *A. angustifolia* é encontrada no interior dos estróbilos femininos da árvore, denominados cones, que resultam na formação das pinhas. Cada pinheiro produz em média 40 pinhas por ano, que possuem o aspecto mostrado na Figura 2 (Mattos, 1972).

As pinhas (Figura 2) possuem geralmente uma dimensão compreendida de 10 a 25 cm de diâmetro e são compostas de 700-1200 escamas cada, com número variável de sementes (5 a 150) e com até 4700 g de peso (Carvalho, 1994).

De acordo com Lima *et al.* (2007) o peso de cada semente varia entre 7 e 9 g e o revestimento corresponde a cerca de 22% da semente.



Figura 2. Pinha com sementes de *A. angustifolia* por Eduardo Bassetti/Santur (<http://g1.globo.com>).

Segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2014) e dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013) a produção de pinhão totalizou 9.638 toneladas em 2012, tendo-se verificado uma duplicação da produção nacional em pouco mais de uma década (de 2000 a 2012), passando de 4.702 para 9.638 toneladas. A maior parte desta produção é proveniente da região sul do Brasil.

Como refere Santos *et al.* (2002) em seu estudo, o consumo do pinhão tem grande importância na cultura da população brasileira, especificadamente na região sul do país, sendo a sua presença característica nas festas juninas. A Festa do Pinhão, em Lages, estado de Santa Catarina, e a Feira do Pinhão, em Curitiba, estado do Paraná, estão entre algumas das festividades em que se destaca esta iguaria. Reúnem milhares de pessoas tendo como principal objetivo conservar a tradição e valorizar este produto regional, demonstrado em pratos típicos contendo pinhão (Danner *et al.*, 2012).

Santos *et al.* (2002) concluiu num trabalho da sua autoria que os preços baixos do pinhão significam uma abundância relativa do produto para o nível de consumo nas regiões produtoras. Concluiu ainda que para que o consumo em outros países se desenvolva são necessárias novas pesquisas sobre a produção e industrialização do produto que atualmente não existem.

A parte comestível do pinhão é a polpa, considerada macia somente quando cozida e sendo constituída basicamente por amido. Do ponto de vista nutricional, a semente da araucária apresenta elevado valor nutricional, por ser rica em proteínas, cálcio, ferro, fósforo e vitaminas, além de possuir um teor de óleo (CONAB, 2014).

Cladera-Oliveira *et al.* (2012) consideraram a obtenção do amido do pinhão como importante e promissora dado que as sementes possuem um teor de cerca de 35% (base húmida) deste polissacarídeo, sendo este facilmente extraído.

Além da membrana interna que reveste a semente, há ainda um outro revestimento muito resistente que a recobre, denominado casca. Estes revestimentos são retirados após a cozedura. Ao nível da sua composição química, a membrana interna e casca, apresentam a particularidade de serem ricos em compostos fenólicos. Quando o pinhão é cozido em água, as sementes brancas tornam-se castanhas, devido à migração destes compostos da casca para o seu interior (Cordenunsi, *et al.*, 2004).

2.3. Subprodutos do pinhão

O revestimento da semente de pinhão é geralmente descartado como resíduo precisando de um tempo considerável para se decompor. Este desperdício, designado por casca, é um material lenhocelulósico rico em polifenóis (Lima *et al.*, 2007). Nomeadamente, é rico em taninos sendo até ao momento pouco explorado em estudos científicos (Conforti e Lupano, 2007).

Estudos efetuados por Santos *et al.* (2011) mostram que o tegumento da semente de *Araucaria angustifolia* apresenta potencial para ser utilizado na produção de carvão ativado com possível utilização na remoção de metais de águas poluídas. Silva (2013) estudou os efeitos inibitórios de extrato da casca do pinhão nas alfa-amilases salivar e pancreática, demonstrando através dos resultados que o extrato de casca de pinhão é um inibidor eficiente destas *in vitro*. Adicionalmente mostrou que o extrato de casca de pinhão foi eficiente também na redução da glicemia pós-prandial após administração de amido.

Outros estudos apontam alternativas de utilização do resíduo do pinhão como fonte de flavonóides, para atuação como antioxidantes em alimentos e cosméticos. Entre os principais flavonóides que foram isolados a partir deste substrato, identificaram-se compostos pertencentes à classe dos biflavonóides: amentoflavona, monomethylamentoflavona, di-O-metil amentoflavona, ginkgetin, amentoflavona tri-O-metil, amentoflavona-tetra-O-metil, que diferem entre si pelo número e posição do grupo metoxila. Os biflavonóides encontrados em *A. Angustifolia* agem como sequestradores de radicais livres e mostram uma eficiente proteção contra danos oxidativos, demonstrando ser uma excelente opção para utilizar como antioxidantes e fotoprotetores (Yamaguchi, *et al.*, 2005; Michelin, *et al.*, 2012).

Segundo Sampaio *et al.* (2014) a quantificação dos constituintes químicos estruturais da parede celular da casca de semente de *A. angustifolia* correspondem a 32,43% de lenhina, 35,16% de celulose e 14,83% de hemiceluloses. Esta composição lenhocelulósica faz com que este material seja um candidato excelente para utilização na produção de polióis (biopolióis) seguindo estratégias de oxipropilação cada vez mais utilizadas em diferentes biomassas, e como vem sendo desenvolvido no grupo de trabalho onde esta dissertação foi realizada (Cateto *et al.*, 2009; Matos *et al.*, 2010). Contudo, um constrangimento para a utilização da casca do pinhão poderá ser a dificuldade da sua recolha uma vez que cozimento do pinhão não se faz ainda a nível industrial.

2.4. Obtenção de polióis através de oxipropilação

A elevada quantidade de subprodutos agroalimentares e agroflorestais gerados atualmente, tem atraído o interesse de académicos e industriais, em relação ao seu destino final, principalmente em resposta aos problemas económicos e ambientais associados à utilização dos seus homólogos fósseis (Fernandes *et al.*, 2008). Tem-se a perspectiva de reaproveitamento destes resíduos, os quais não possuem normalmente valor comercial, para gerar produtos com valor acrescentado. Esta estratégia enquadra-se na perspectiva hoje em voga de biorefinaria e economia circular. Uma das alternativas estudadas e que apresenta elevada viabilidade é a produção de polióis a partir do processo de oxipropilação. Estes são precursores de outros materiais como poliésteres e poliuretanos.

De acordo com Gandini e Belgacem (1992) a oxipropilação permite utilizar materiais de fontes renováveis para produção de novos materiais sem envolver o uso de solventes ou processos de separação, sendo, portanto, um bom exemplo de processo sustentável. Assim, num contexto atual, estes polióis derivados da biomassa são cada vez mais procurados por industriais que pretendem tornar os seus produtos mais “verdes” e sustentáveis procurando atrair um consumidor cada vez mais preocupado com questões ambientais.

O processo de oxipropilação permite a transformação de subprodutos industriais em polióis líquidos, os quais podem ser utilizados para produção de poliuretanos e poliésteres. A aplicação destes polióis na síntese de espumas rígidas de poliuretanos é uma das abordagens que tem despertado enorme atenção devido à importância destes materiais poliméricos em áreas como a construção civil, materiais de embalagem e na indústria automóvel (Soares, 2011; Cateto *et al.*, 2009).

A oxipropilação consiste numa polimerização por abertura de anel. Desta forma as moléculas de óxido de propileno (OP) vão sendo sucessivamente adicionadas à biomassa a partir dos seus grupos OH ativados pelo catalisador básico (anião alcoolato) originando um polioliol (Arbenz e Avérous, 2015). Neste processo a biomassa sólida transforma-se progressivamente num líquido viscoso (polioliol).

Os poliolióis formados correspondem a uma mistura de biomassa oxipropilada e homopolímero, podendo estar acompanhados por uma percentagem de resíduo sólido (biomassa não convertida). A proporção relativa de cada fração no polioliol obtido depende das condições de operação utilizadas para a reação, nomeadamente temperatura, razão biomassa/óxido de propileno e percentagem de catalisador (Soares, 2011). Basicamente qualquer biomassa contendo grupos OH pode ser transformada num polioliol líquido, conforme a Figura 3.

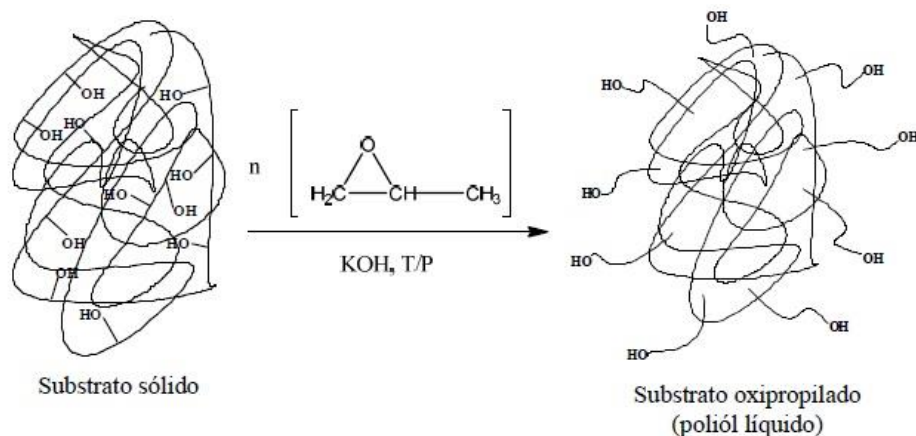


Figura 3. Representação esquemática da reação de oxipropilação de subprodutos ricos em OH (Adaptada de Soares, 2011).

Num enquadramento mais geral, a biomassa pode sofrer oxipropilação parcial ou total. No caso da oxipropilação total a reação dá-se em grande extensão, promovendo a liquefação total da biomassa, isto é, forma-se um polioliol líquido. Na oxipropilação parcial, a reação limita-se apenas aos hidroxilos existentes na superfície das partículas da biomassa, formando um polioliol bifásico (Matos *et al.*, 2010). Estes poliolióis podem ser posteriormente utilizados na produção de materiais compósitos onde o polioliol e o reforço são da mesma natureza e baseados em biomassa. Estas duas alternativas estão representadas esquematicamente na Figura 4.



Figura 4. Uma visão integrada dos produtos gerados através da reação de oxipropilação e sua posterior utilização na produção de poliuretanos, poliésteres e compósitos (Adaptada de Pinto, 2015).

2.5. Mecanismo da reação de oxipropilação

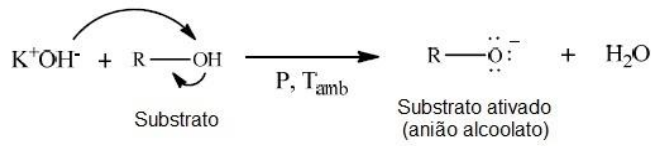
A oxipropilação é uma reação que pode ser catalisada por ácidos ou bases fortes, sendo usualmente utilizado hidróxido de potássio (KOH). Num passo inicial, e por intermédio do catalisador, os grupos OH da biomassa são transformados no correspondente anião alcoolato (RO^-). O anião alcoolato por sua vez, reage com óxido de propileno (OP), causando a abertura do anel oxirano, formando um oxianião no final da cadeia, que promoverá a adição sucessiva de moléculas de OP. A reação de extensão de cadeia ocorre até que todo o óxido de propileno seja consumido. Este processo, realizado em reator fechado, é acompanhado por um progressivo abaixamento da pressão. Quando a pressão atinge um mínimo (consumo total do OP), detectado por um patamar de estabilização, o reator é arrefecido e o polioliol recolhido para posterior caracterização e utilização.

A reação de oxipropilação é sempre acompanhada pela ocorrência de uma reação secundária, a reação de homopolimerização (formação de oligómeros de óxido de polipropileno). Esta reação é normalmente favorecida pela presença de humidade no meio reacional. A Figura 5 apresenta de forma esquemática as principais reações envolvidas num processo de oxipropilação incluindo a reação de homopolimerização.

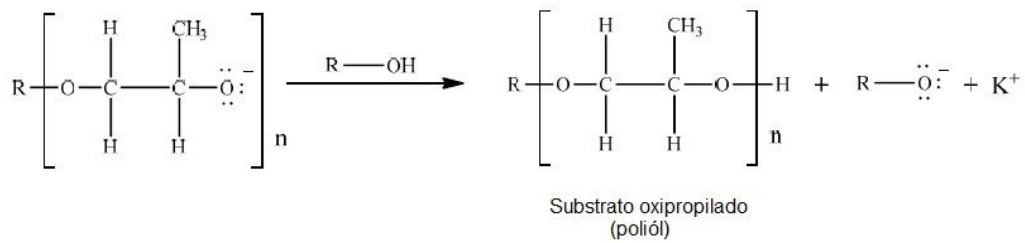
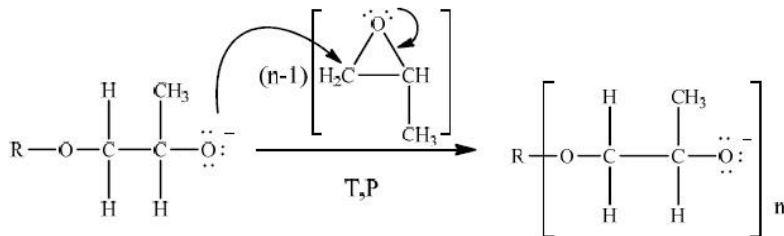
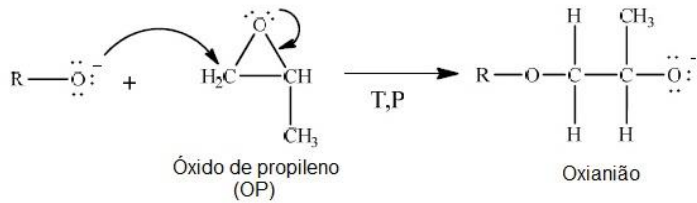
De forma a facilitar a oxipropilação da biomassa podem utilizar-se pré-tratamentos nomeadamente efetuar a pré-ativação dos grupos OH do substrato (Matos *et al.*, 2010). Neste processo utiliza-se tipicamente uma solução alcoólica de KOH que contacta por determinado tempo com o substrato; após esse tempo, o álcool é removido e

é então adicionado o óxido de propileno para a reação de oxipropilação propriamente dita. Este processo facilita a oxipropilação da biomassa no sentido em que o KOH penetra nesta facilitando a reação com o OP. É principalmente útil para biomassas com elevado grau de dureza (p. ex. o caroço de azeitona) ou quando se utilizam granulometrias grosseiras.

Pré-ativação



Reação de oxipropilação



Reação de homopolimerização

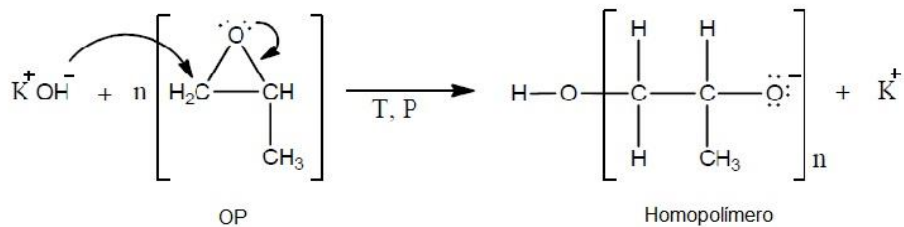


Figura 5. Representação esquemática do mecanismo da reação de oxipropilação e homopolimerização (Adaptada de Soares, 2011).

2.6. Estudos de oxipropilação para incorporação em materiais poliméricos

A produção de energia e novos materiais a partir de fontes renováveis é extremamente relevante, dada a crescente necessidade de substituir materiais produzidos a partir de fontes petroquímicas, devido à antecipada escassez de recursos fósseis e preços crescentes (Rosa *et al.*, 2015).

Em consequência à sua extensão territorial e adequação para a silvicultura, o Brasil produz anualmente grandes quantidades de biomassa proveniente de plantas em vários tipos de culturas. Sendo assim, resíduos agrícolas e florestais formam uma categoria de biomassa interessante para ser explorada, como fonte de energia renovável e matérias-primas que não concorrem com o setor alimentar, têm baixo custo e estão disponíveis em abundância (Ferreira-Leitão *et al.*, 2010).

Existem vários exemplos de biomassa utilizados por diversos autores em estudos visando a formação de polióis. Entre esses exemplos podemos citar: a cortiça (Evtiouguina *et al.*, 2000), lenhina (Nadji *et al.*, 2005; Cateto *et al.*, 2009), polpa de beterraba (Pavier e Gandini, 2000), caroço de azeitona (Matos *et al.*, 2010), borras de café (Soares, 2011) e, casca de amêndoa (Pinto, 2015), entre outros.

No trabalho de Evtiouguina *et al.* (2000) utilizaram-se resíduos de cortiça para a produção de polióis. O procedimento baseou-se na introdução de várias quantidades de cortiça e de hidróxido de potássio (KOH) em forma de *pellets* no reator, seguido de óxido de propileno (OP) no volume pretendido. Atingiram-se temperaturas entre 170 e 260 °C, dependendo das condições utilizadas. O substrato de cortiça por reagir variou entre 3 e 8%, sendo este valor máximo atingido quando se utilizaram condições mais suaves (temperaturas e concentrações de KOH baixas).

Pavier e Gandini (2000) trataram outro substrato, a polpa da beterraba, para produção de polióis com diferentes viscosidades. As percentagens de KOH variaram entre 1 e 30% em peso. Utilizou-se uma escala de 10 g de polpa de beterraba triturada e 100 ml de OP. A percentagem de catalisador que conduziu a melhores resultados foi a de 10%, tendo-se concluído que proporções muito elevadas deste favorecem a reação de homopolimerização do OP em detrimento do processo de enxerto dos grupos hidroxilos da biomassa. As reações ocorreram a temperaturas de 100, 120 e 140 °C, sendo que as reações que utilizaram a temperatura superior (140 °C) foram mais rápidas que as restantes, resultando em polióis com menor viscosidade. Esta tendência pode ser explicada pelo fato de a ocorrência de formação de homopolímero ser favorecida com o aumento da temperatura.

Guedes (2006), no seu trabalho de dissertação, estudou o processo de oxipropilação da cortiça, nomeadamente no que respeita à cinética da reação de oxipropilação utilizando um pré-tratamento com solução de KOH em etanol, sob pressão.

A quitina e o quitosano foram também utilizados como substrato em reações de oxipropilação para a produção de polióis no trabalho realizado por Fernandes *et al.* (2008). Estas biomassas foram submetidas à pré-ativação com uma solução de etanol-KOH durante 1h à temperatura ambiente e sob atmosfera de azoto. Obtiveram-se polióis com diferentes características técnicas (teor de IOHs, viscosidade e teor de homopolímero).

Matos *et al.* (2010) utilizaram caroço de azeitona, com e sem pré-tratamento (impregnação com uma solução KOH-etanol, à temperatura ambiente sob atmosfera de azoto). O reator foi programado para aquecimento até 200 °C (temperatura de *set point*). Variaram-se os tempos de impregnação na solução de KOH tendo-se obtido polióis pelas vias da oxipropilação total e parcial.

Soares (2011), em seu estudo com borras de café, utilizou 10 g de biomassa em cada uma das reações e condições de pré-ativação com 50 ml da solução alcoólica de KOH, sob atmosfera de N₂, a uma pressão fixa. Concluiu que o aumento da temperatura da reação de oxipropilação favorece a conversão da biomassa em polioli líquido. Além disso, a granulometria da biomassa tem um papel importante na reação, isto é, quanto menor for a granulometria da biomassa maior é a acessibilidade do OP, o que promove um aumento da conversão da biomassa em polioli.

Serrano *et al.* (2010) utilizou o bolo da semente de colza, resíduo obtido no processo de produção de biodiesel, como biomassa para reação de oxipropilação. O polioli formado apresentou boas características para uso em formulações de poliuretanos, poliéteres ou poliésteres.

Pinto (2015) obteve diversos polióis com diferentes viscosidades, utilizando a casca de amêndoa e uma temperatura de *set point* de 160 °C. A amostra não foi submetida a pré-ativação, e a percentagem de catalisador (KOH) variou entre 2 e 15%. As condições de temperatura e pressão máxima foram obtidas para baixas proporções de casca de amêndoa/OP, baixo teor de biomassa, e percentagem de catalisador intermédio.

Briones *et al.* (2011) produziu polióis através da modificação química por oxipropilação, e outros processos alternativos de liquefação, utilizando como substrato sementes de tâmara. A oxipropilação e a liquefação das sementes foi realizada usando

óxido de propileno e uma mistura de polietileno glicol de massa molecular 400/glicerol, respectivamente.

Cateto *et al.* (2009) realizou o estudo de otimização do processo de oxipropilação de quatro amostras de lenhina visando a produção de polióis aptos a serem utilizados na produção de espumas rígidas de poliuretano. Variou-se a razão lenhina/óxido de propileno (m/v) e percentagem de catalisador (% m/m, KOH). A influência das variáveis estudadas foi examinada através do índice de hidroxilo (IOH), viscosidade, conteúdo de homopolímero e distribuição de massas moleculares para cada poliól obtido. De uma forma geral não foram detetados resíduos de lenhina por oxipropilar.

A funcionalidade e características físico-químicas da lenhina obtida a partir da palha de trigo (Biolenhina[®]), e respectivos produtos derivativos por oxipropilação, foram estudadas por Arshanitsa *et al.* (2015). Obtiveram lenhopolióis com características variadas em função do teor de lenhina (% m/m) na mistura reacional.

Rosa *et al.* (2014) estudou a viabilidade de produção de um novo material compósito bifásico mono-componente obtido por oxipropilação parcial da celulose bacteriana. Neste trabalho realizou-se a pré-ativação do substrato (celulose bacteriana) com uma solução alcoólica de KOH e posterior oxipropilação utilizando uma temperatura de *set point* de 150 °C. A celulose bacteriana oxipropilada foi submetida a extração com hexano para remoção e quantificação do homopolímero formado durante a reação.

Menezes *et al.* (2007) procederam à pré-ativação de amido de milho em solução alcoólica durante 12 horas. A oxipropilação ocorreu utilizando um *set point* entre 135 e 170 °C para produção de novos materiais termoplásticos mediante oxipropilação parcial de grãos de amido de milho.

No trabalho de Gandini *et al.* (2005) o substrato escolhido, fibras de celulose, foram impregnadas com uma solução alcoólica de KOH durante 12 h, seguidas de evaporação do etanol, tendo-se procedido depois à mistura, sob azoto, da quantidade escolhida de OP numa autoclave de aço inoxidável. O *set point* utilizado variou de 130 a 160 °C. Os materiais obtidos apresentaram características de flexibilidade podendo ser convertidos em filmes por prensagem a quente (temperatura de 135 °C e 11 ton de pressão).

Capítulo 3.
Materiais e métodos

3. Materiais e métodos

3.1. Reagentes e amostras

O pinhão foi adquirido no mercado local de Campo Mourão, PR (Brasil) no mês de agosto de 2015. Foi cozido em panelas comuns com água durante 50 minutos na proporção de 526 g/L de água. Após o cozimento a água foi descartada e as sementes separadas das cascas. As cascas foram secas em estufa de convecção forçada (Nova Ética) durante 24 h a 40 °C, sendo então trituradas em moinho de facas de bancada (Solab) para o procedimento de oxipropilação para formação de polióis. Na Figura 6 estão representadas as cascas antes e após o processo de moagem.



Figura 6. (A) Casca de pinhão antes de triturar; (B) Casca de pinhão depois de triturar destinada aos ensaios de oxipropilação total.

Para o procedimento de oxipropilação parcial destinado à obtenção dos polióis bifásicos para produção de compósitos, a casca foi levemente triturada em moinho analítico básico (SPlabor), dado que a reação exige uma granulometria mais grosseira da amostra. Seguidamente, a casca foi peneirada, e utilizou-se o material retido entre na peneira de 20 mesh (0,850 mm). Na Figura 7 estão ilustradas a casca antes de serem trituradas e após serem peneiradas.



Figura 7. (A) Casca de pinhão antes de triturar; (B) Casca de pinhão após ser triturada e peneirada destinada aos ensaios de oxipropilação parcial.

Os reagentes utilizados nas reações de oxipropilação, caracterização da casca de pinhão e dos produtos obtidos e preparação dos materiais compósitos são listados seguidamente. Os reagentes para os quais não está indicado o grau de pureza são de grau analítico.

Caracterização da casca do pinhão: Acetona (C_3H_6O), Panreac; Ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$), Panreac; Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) PA 95-97%, Panreac; Anidrido Acético ($C_4H_6O_3$) PA, Carlo erba; Borohidrido de Sódio ($Na(BH_4)$) PA, Panreac; Diclorometano (CH_2Cl_2) PA, Sigma Aldrich; Etanol (C_2H_6O) PA 99,9%, Panreac; Hidróxido de Potássio (KOH) PA, Panreac; Hidróxido de Sódio (NaOH) PA, Panreac; Iodeto de Potássio (KI) 99,2%, Pronolab; Permanganato de Potássio ($KMnO_4$) 99%, Riedel; Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2) PA 30%, Panreac.

Reação de oxipropilação: Hidróxido de Potássio (KOH) PA, Panreac; Óxido de Propileno (C_3H_6O) PA \geq 99,5%, Aldrich.

Caracterização de polióis: Ácido Clorídrico (HCl) PA 37%, Panreac; Anidrido Ftálico ($C_8H_4O_3$) PS 98%, Panreac; Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) 99,0%, Sigma Aldrich; Diclorometano (CH_2Cl_2) PA, Sigma Aldrich; Hexano ($CH_3(CH_2)_4CH_3$) PA >99%, Carlo erba; Hidrogenoftalato de Potássio (KHP), Panreac; Hidróxido de Sódio (NaOH) PA, Panreac; Piridina (C_5H_5N) PA, Panreac.

Materiais compósitos: Desmoldante Almds 340575; Hidróxido de Potássio (KOH) PA, Panreac; Óxido de Propileno (C_3H_6O) PA \geq 99,5%, Aldrich.

3.2. Métodos de caracterização e preparação dos polióis e compósitos

3.2.1. Caracterização da casca de pinhão

A casca do pinhão foi caracterizada quanto ao teor de cinzas e humidade, composição lenhocelulósica (celulose, hemicelulose, holocelulose e lenhina), extratáveis e avaliada quanto às propriedades térmicas (análise termogravimétrica (TGA)). As metodologias utilizadas para a composição lenhocelulósica e extratáveis foram adaptadas a partir do trabalho de Matos *et al.* (2010) e Pinto (2015), conforme descritas nas subsecções seguintes.

3.2.1.1. Teor de cinzas e humidade

O teor de cinzas foi determinado com base no método Tappi 211 om-02. Inicialmente, os cadinhos de porcelana vazios foram colocados numa mufla durante 1 hora a 525 °C e, em seguida, deixados a arrefecer num exsiccador até à temperatura ambiente. Registou-se o peso dos cadinhos e, pesou-se para estes 1,0 g de casca de pinhão (CP). Os cadinhos contendo a amostra foram colocados na mufla durante 5 horas a 525 °C, e seguidamente foram deixados a arrefecer num exsiccador até temperatura ambiente. Os cadinhos contendo as cinzas foram sendo sucessivamente pesados até se alcançar peso constante. As determinações foram realizadas em duplicado. O teor de cinzas (cinzas (% , m/m)) foi determinado utilizando a Equação 1.

$$\text{Cinzas (\%, m/m)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_1 é a massa das cinzas, em g, e m_2 é a massa inicial da amostra de CP, em g.

O teor de humidade foi determinado de acordo com a norma ASTM 1413-76. O peso dos cadinhos foi registado, tendo-se pesado de seguida 1,0 g de CP. Os cadinhos contendo a amostra foram colocados numa estufa a 105 ± 5 °C durante 24 horas seguidos de arrefecimento num exsiccador até à temperatura ambiente. Os cadinhos contendo as amostras foram depois pesados até que se atingiu uma massa constante. As determinações foram realizadas em duplicado. O teor de humidade (% , m/m) foi determinado usando a Equação 2.

$$\text{Teor de humidade (\%, m/m)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

Onde m_1 é a massa de humidade obtida por diferença entre a massa inicial e final da amostra, em g, e m_2 é a massa inicial da amostra de CP, em g.

3.2.1.2. Composição lenhocelulósica

A CP foi caracterizada em termos de composição lenhocelulósica (celulose, hemicelulose, holocelulose e lenhina). Para tal, a celulose, hemicelulose, holocelulose e lenhina foram isoladas utilizando diferentes processos de extração e quantificadas gravimetricamente após secagem das amostras finais. Seguidamente descreve-se a metodologia seguida para cada uma das frações lenhocelulósicas.

A holocelulose foi extraída pelo método do ácido peracético. O ácido peracético foi preparado previamente à sua utilização, a partir de peróxido de hidrogénio (solução a 30 %) e anidrido acético usando uma razão de 1:1 em volume. A extração ocorreu a 90 °C sob agitação e refluxo, usando 4 g de CP suspensos em 100 mL do meio oxidante. Após aproximadamente 50 minutos, a amostra foi filtrada e lavada várias vezes com água destilada quente (55 °C) até se obter um pH neutro. Posteriormente, foi efetuada uma lavagem com uma mistura 1:1 (v/v) acetona:etanol a 55 °C.

As hemiceluloses foram extraídas a partir da holocelulose previamente isolada. Primeiramente, a hemicelulose A foi extraída com 100 mL de uma solução de KOH a 10% contendo 14 mg de NaBH₄, utilizando aproximadamente 1,6 g de holocelulose e um período de extração de 2 h à temperatura ambiente. Após filtração e lavagem com etanol, a hemicelulose B foi extraída por tratamento do resíduo obtido, sob as mesmas condições, com 100 mL de uma solução de KOH a 24% contendo 14 mg de NaBH₄.

A α -celulose foi obtida como a fração insolúvel remanescente. A lenhina insolúvel (lenhina de Klason) foi determinada de acordo com o método padronizado de Klason, descrito na norma TAPPI T222 OM-08, com algumas modificações (TAPPI, 2006). Aproximadamente 1 g de CP foi tratada com 15 mL de uma solução de H₂SO₄ a 72%, a 20 °C sob agitação durante 2,5 h. Em seguida, completou-se a mistura resultante com água até 300 ml tendo esta sido submetida a aquecimento com refluxo durante 2 h. Finalmente, filtrou-se e lavou-se com água fervente até pH neutro.

3.2.1.3. Extratáveis

Os extratáveis foram quantificados usando um processo de extração sequencial num soxhlet. Primeiramente, a CP (10 g) foi submetida a uma extração com 300 ml de n-hexano durante 6 h para remover as gorduras. Em seguida, extraiu-se com 300 ml de diclorometano de modo a remover as substâncias não-polares, seguido de 300 ml de metanol para remover as substâncias hidroxiladas, e finalmente com 300 mL de água para remover os componentes mais polares. As frações isoladas foram concentradas utilizando um evaporador rotativo tendo-se finalizado a secagem numa estufa a 105 ± 5 °C durante 2 h. Finalmente os resíduos secos foram pesados para quantificação.

3.2.1.4. Propriedades térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) serve para determinar a estabilidade térmica de acordo com a medição da variação da perda de massa da amostra em função de temperatura, ou a avaliação da perda de massa em função do tempo para uma temperatura fixa.

As análises de TGA foram realizadas num equipamento NETZSCH TG 209F3 (Figura 8). As amostras (8-15 mg) foram colocadas em recipientes apropriados (cadinhos de alumínio) e aquecidas a uma taxa constante de 10 °C/min partindo da temperatura ambiente até 600 °C. Foram realizados ensaios em atmosfera inerte (azoto) e atmosfera oxidativa (ar).



Figura 8. Aparelho de Análise Termogravimétrica.

3.2.2. Procedimento para a oxipropilação da casca de pinhão

A reação de oxipropilação realizou-se num reator de pressão modelo Parr 4560 (Illinois, EUA). Este apresenta uma capacidade de 450 ml e está equipado com um controlador modelo 4848 destinado à monitorização da temperatura, pressão e velocidade de agitação. É constituído por vaso de reação, manta de aquecimento, agitador mecânico, termopar e manómetro (Figura 9). Permite trabalhar com temperaturas até 350 °C e pressões até 200 bar.

Num ensaio típico de oxipropilação, a quantidade desejada de CP (previamente seca em estufa de vácuo), óxido de propileno (OP) e de catalisador (KOH) foram colocados no reator que foi posteriormente fechado e aquecido sob agitação até se atingir o *set point* (160 °C). Numa experiência comum, a partir deste estado inicial, a pressão e temperatura aumentam progressivamente até um valor máximo, que depende da quantidade de catalisador e da razão CP/OP.

Quando a pressão atinge o máximo ($P_{\text{máx}}$), inicia-se a reação de oxipropilação propriamente dita, observando-se em consequência do consumo progressivo de OP um decréscimo rápido da pressão. Quando a pressão relativa atinge um patamar (platô), o reator é arrefecido sob agitação, aberto e os polióis recolhidos para posterior caracterização e utilização. As experiências foram feitas numa escala aproximada de 100 g. A terminologia que se segue foi utilizada para identificar as amostras: CP/OP/CAT (g/ml/% m/m). Por exemplo, uma formulação com a designação 30/70/2 significa que foram utilizadas 30 g de CP, 70 ml de OP e 2% de catalisador (este calculado com base na biomassa usada).



Figura 9. Reator de pressão Parr com controlador.

3.2.3. Caracterização dos polióis

Os polióis foram caracterizados no que diz respeito à biomassa por reagir expressa de duas formas diferentes (relativamente à biomassa original e como teor no poliol final onde fica incorporada), teor de homopolímero (oligómeros de óxido de propileno, OOP), índice de hidroxilo (IOH) e viscosidade (μ).

3.2.3.1. Biomassa (casca de pinhão (CP)) por reagir

A CP não reagida foi determinada gravimetricamente. Para tal pesa-se num erlenmeyer o poliol obtido (1 g) seguido da diluição com 50 ml de diclorometano; após a dissolução total do poliol, a solução é filtrada através de um filtro poroso (GF/A 1,6 μ M) utilizando um sistema de filtração a vácuo.

Os resíduos sólidos obtidos foram lavados várias vezes com diclorometano e posteriormente secos numa estufa a 40 °C sob vácuo. Por fim, os resíduos sólidos foram pesados, a fim de determinar o conteúdo de substrato que não reagiu e que permaneceu no poliol formado.

Este pode ser expresso como um teor presente no poliol (BPR-POL, %, m/m) utilizando a Equação 3:

$$BPR - POL (\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3)$$

Onde m_1 é massa de CP que não reagiu, em g, e m_2 é a massa de poliol formado, em g.

Ou como um teor relativo à biomassa original (BPR-BIO, % m/m) de acordo com a Equação 4:

$$BPR - BIO (\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (4)$$

Onde m_1 corresponde à CP por reagir, em g, e m_2 é a massa de CP usada no processo de oxipilação, em g. Para este cálculo utiliza-se uma base de 100 g de poliol.

3.2.3.2. Determinação do teor de homopolímero

Para quantificar o teor de homopolímero (OOP), a remoção completa do homopolímero da mistura de poliol é realizada utilizando dois ciclos de extração com hexano sob refluxo, durante 4 horas cada, conforme o procedimento descrito por Pavier

e Gandini (2000). As frações recuperadas (CP oxipropilada e homopolímero) são, subsequentemente, secas sob vácuo e depois colocadas numa estufa até se atingirem um peso constante. O teor de homopolímero (OOP (% , m/m)) foi determinado utilizando a Equação 5.

$$OOP (\%, m/m) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (5)$$

Onde m_1 é a massa de homopolímero obtida por diferença entre a massa inicial e final da amostra, em g, e m_2 é a massa inicial da amostra de polioliol, em g.

3.2.3.3. Determinação do índice de hidroxilo

O índice de hidroxilo (IOH) é uma medida do conteúdo de grupos hidroxilo (OH) no polioliol e é definido em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra (Takahashi *et al.*, 1996).

O índice de hidroxilo (IOH) foi determinado de acordo com a norma ASTM D1638. Para tal uma amostra de polioliol e um branco foram colocadas sob refluxo durante 1 hora a 115 °C, usando 25 ml de uma solução de reagente ftálico. O reagente ftálico foi sempre preparado no dia anterior à análise utilizando uma razão de mistura de 140 g de anidrido ftálico para 1 L de piridina.

Após o período de refluxo, os balões foram deixados a arrefecer à temperatura ambiente antes da adição de 50 ml de piridina. De seguida, a mistura foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio (0,5 N). A diferença entre o volume de NaOH necessário para a titulação do ensaio em branco e o volume necessário para a titulação da amostra de polioliol permitiu determinar o valor de IOH. As titulações foram realizadas num titulador automático (TitroLine 6000, SI Analytics) equipado com um eletrodo de vidro. O índice de hidroxilo, em mg de KOH/g, foi determinado de acordo com a Equação 6.

$$\text{índice de hidroxilo} = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 56,1}{m} \quad (6)$$

Onde V_1 é o volume de NaOH necessário para a titulação do branco, em mL, V_2 é o volume de NaOH necessário para a titulação da amostra do polioliol, em mL, C é a concentração da solução de NaOH, em mol/L e m é a massa da amostra de polioliol, em g.

Se as amostras apresentarem acidez ou alcalinidade, o índice de hidroxilo necessita de ser corrigido. Para o efeito, uma amostra de polioliol (1 g) foi pesada em um erlemeyer seguida da adição de 50 ml de uma solução etanol:água ((1:1 (v/v))). A mistura é agitada até que a amostra de polioliol dissolva completamente e o pH medido. Se se registar um pH básico, a solução é titulada com uma solução 0,1 N de HCl. Pelo contrário, se se registar um pH ácido, a solução é titulada com uma solução 0,1 N de NaOH. As análises foram realizadas através de titulações potenciométricas. A acidez ou alcalinidade expressa em mg de KOH/g foi determinada de acordo com a Equação 7.

$$\text{Acidez ou Alcalinidade} = \frac{V_1 \times C \times 56,1}{m} \quad (7)$$

Onde V_1 é o volume de HCl ou NaOH necessário para titular a amostra, em mL, C é a concentração de HCl ou NaOH, em mol/L e m é a massa do polioliol, em g.

O índice de hidroxilo corrigido foi calculado utilizando as expressões 8 e 9, se for detetada alcalinidade ou acidez, respetivamente.

$$\text{Índice de hidroxilo corrigido} = \text{número de hidroxilo determinado} + \text{acidez} \quad (8)$$

$$\text{Índice de hidroxilo corrigido} = \text{número de hidroxilo determinado} - \text{alcalinidade} \quad (9)$$

3.2.3.4. Viscosidade (μ)

A viscosidade foi medida a 20 °C com um Reómetro Analógico Malvern CVO 100 (Westborough, MA, EUA) tipo cone-placa (40 mm diâmetro, ângulo de 4° e *gap* de 150 mm) operando em modo de controlo de stress. A aquisição de dados foi realizada a uma taxa de corte de 15-3500 Pa, recolhendo 50 pontos.

3.2.4. Materiais compósitos

Os materiais compósitos foram obtidos a partir dos polióis obtidos por oxipropilação parcial da CP. Para o efeito, o polioliol obtido foi sujeito a um tratamento para remoção e quantificação do homopolímero formado. Os materiais foram posteriormente prensados a quente utilizando uma determinada temperatura e pressão. As metodologias utilizadas foram adaptadas dos trabalhos de Gandini *et al.* (2005), Menezes *et al.* (2007, 2009) e Rosa *et al.* (2014). Seguidamente descreve-se mais detalhadamente cada uma das etapas utilizadas.

3.2.4.1. Oxipropilação parcial da casca de pinhão

Realizou-se a pré-ativação da biomassa procedendo à impregnação da amostra de CP com uma solução de etanol/KOH durante 12 h. O etanol foi evaporado posteriormente num evaporador rotativo e o material obtido terminado de secar numa estufa a 65 ± 5 °C sob vácuo. Após a evaporação do etanol, misturou-se, sob azoto, a quantidade escolhida de OP o reator de pressão Parr. O reator foi fechado e aquecido até uma temperatura de *set point* de 135 a 150 °C. As reações de oxipropilação parcial foram realizadas sem a presença de agitação no reator.

Durante a reação, a pressão e temperatura inicial aumentam progressivamente, até um valor máximo, que depende da quantidade de catalisador e proporções de OP/CP, que neste trabalho utilizaram uma base de 50 g e 100 g. Depois de atingir o máximo ($P_{\text{máx}}$), a pressão decresce refletindo o consumo de óxido de propileno. Quando a pressão relativa atinge um patamar, o reator é arrefecido, aberto e os materiais oxipropilados recuperados.

3.2.4.2. Remoção e quantificação do teor de homopolímero

A remoção completa do homopolímero da CP oxipropilada foi realizada utilizando dois ciclos com hexano sob refluxo, durante 8 horas. As frações recuperadas (CP oxipropilada e homopolímero) foram, subsequentemente, secas sob vácuo, colocadas numa estufa a 60 °C até se atingir um peso constante. O teor de homopolímero (OOP (% , m/m)) foi quantificado utilizando a Equação 10.

$$OOP (\%, m/m) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (10)$$

Onde m_1 é a massa de homopolímero obtida por diferença entre a massa inicial e final da amostra, em g, e m_2 é a massa de poliol bifásico formado, em g.

3.2.4.3. Obtenção dos materiais compósitos por prensagem a quente

Após a remoção do homopolímero, os materiais foram prensados em prensa de pratos aquecidos (Figura 10A), cuja temperatura e pressão máximas permitidas são de 250 °C e de 250 bar, respetivamente. O material foi disposto num molde quadrado de dimensões exteriores 11,4 x 11,4 x 3 cm³ e interiores de 10 x 10 x 2 cm³ (Figura 10B), e prensado à temperatura de 135 °C, durante 3 minutos a 50 bar. Posteriormente ao

arrefecimento do molde, os materiais foram retirados e suas características visuais analisadas. Nesta fase, onde foram apenas realizados ensaios preliminares de preparação dos materiais compósitos, não se avançou na caracterização dos materiais obtidos.

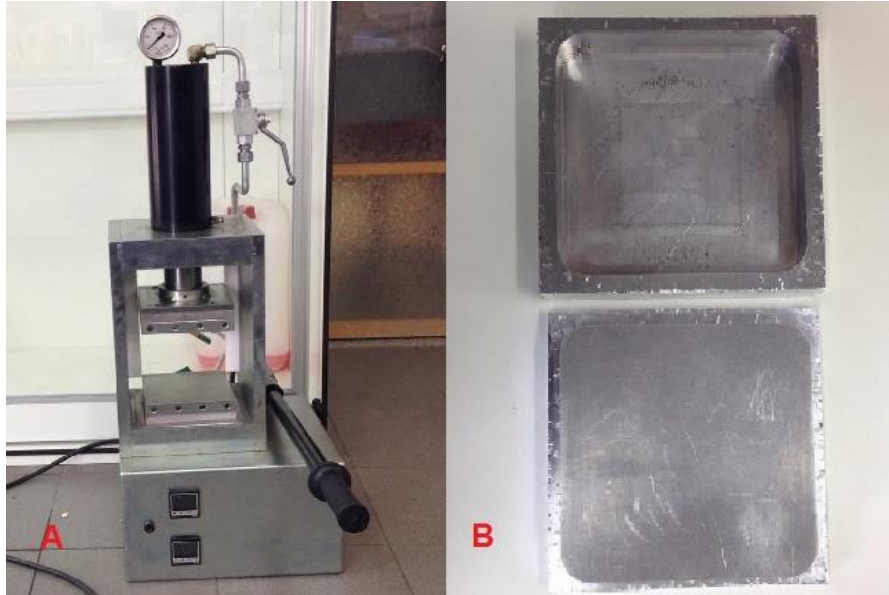


Figura 10. (A) Prensa de pratos aquecidos; (B) Molde para compósitos.

Capítulo 4.
Resultados e discussões

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterização da casca de pinhão

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para a caracterização da casca de pinhão, biomassa utilizada neste estudo. As análises foram realizadas em duplicado sendo apresentado na tabela os valores médios e erro. O teor de humidade e o teor de cinzas foram calculados baseados nas equações apresentadas na subsecção 4.2.1.1. tendo-se obtido valores de 1,74 e 5,00% para as cinzas e humidade total, respetivamente.

Tabela 1. Composição lenhocelulósica e de extratáveis (n-hexano, diclorometano, metanol e água) na casca de pinhão utilizada neste estudo.

Componentes	Quantidades (%)
Teor de Cinzas	1,74 ± 0,02
Teor de Humidade	5,00 ± 0,06
<i>Componentes Lenhocelulósicos*</i>	
Celulose	26,93 ± 4,53
Hemiceluloses	13,75 ± 3,25
Holocelulose	40,68 ± 3,64
Lenhina Insolúvel	36,17 ± 6,73
Lenhina Solúvel	0,36 ± 0,13
<i>Extratáveis</i>	
n-Hexano	0,28 ± 0,07
Diclorometano	0,22 ± 0,06
Metanol	5,85 ± 0,47
Água	6,90 ± 1,21

*Base húmida

Em relação aos componentes lenhocelulósicos da casca do pinhão, obteve-se 26,93% de celulose, 13,75% de hemiceluloses, 40,68% de holocelulose, 36,17% e 0,36% de lenhina insolúvel e lenhina solúvel, respetivamente. O resultado do teor de lenhina é semelhante ao encontrado por Sampaio *et al.* (2014) que foi de 32,43%. No mesmo trabalho, os autores quantificam o teor de hemicelulose como 14,83%, condizente com o encontrado neste trabalho de 13,75%. O teor de celulose encontrado no trabalho dos mesmos autores foi superior (35,16%) contra o valor de 26,93% encontrado neste estudo.

Os valores obtidos para os extratáveis, conforme apresentados na Tabela 1, foram de 5,85% (extração com metanol) e 6,90% (extração com água), o que indica que as quantidades de substâncias hidroxiladas e componentes polares na casca são maioritárias,

comparativamente aos componentes mais apolares (os valores obtidos com hexano e diclorometano foram de 0,28 e 0,22%, respetivamente).

4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Através da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) foi possível determinar o comportamento da amostra de CP em relação à sua decomposição térmica. Na Figura 11 são mostradas as curvas de degradação da amostra de CP para temperaturas até 600 °C, sob atmosfera inerte (azoto) e oxidativa (ar). O comportamento obtido difere conforme o tipo de atmosfera utilizada.

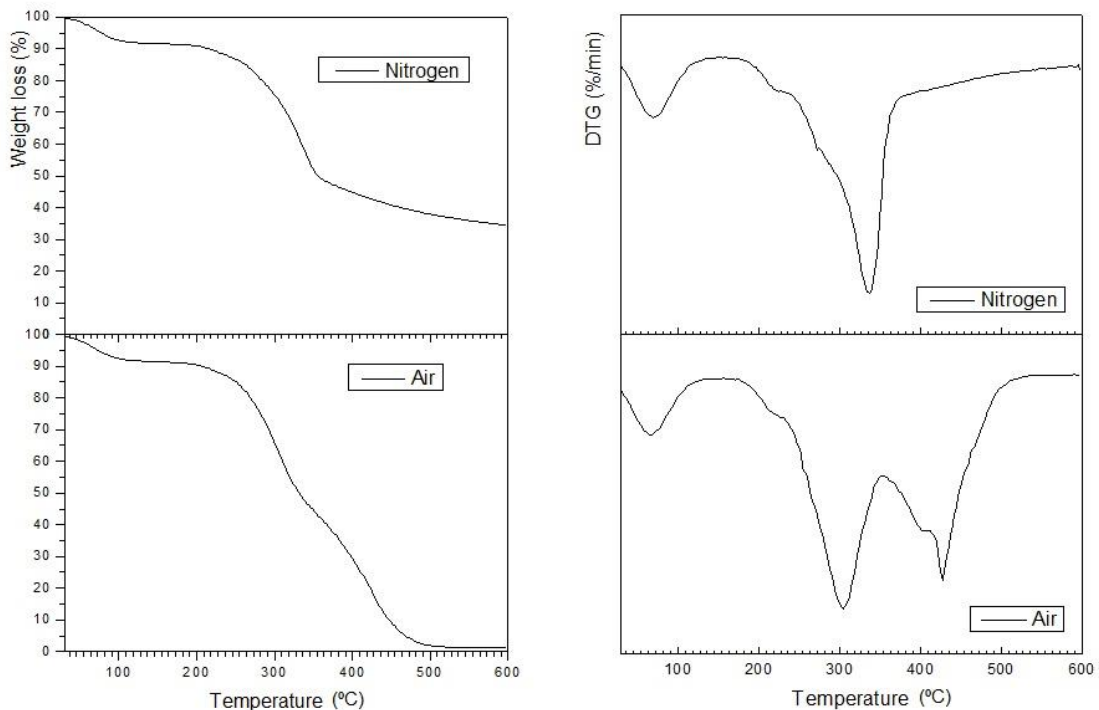


Figura 11. Curvas termogravimétricas obtidas para a amostra de CP com azoto e ar atmosférico.

O primeiro pico de degradação, observado em ambas as atmosferas, é registado próximo de 100 °C e corresponde à perda da água existente na amostra de CP, sendo esta de 8,18% em atmosfera inerte (azoto) e 8,05% em atmosfera oxidativa (ar atmosférico). O valor encontrado para a humidade da CP através da análise mencionada no ponto 3.2.1.1. foi de 5,00%, inferior à detectada por este método. A diferença dos valores encontrados entre as duas análises realizadas não era esperada.

A temperatura de degradação da celulose ocorre entre 275 e 350 °C (Kim *et al.*, 2006), o que explica o segundo pico das curvas na análise sob atmosfera inerte e

oxidativa. Quando se utiliza atmosfera inerte, este segundo pico está associado a uma perda de massa de 31,58%, enquanto que quando se utiliza atmosfera oxidativa, este valor sobe para 44,17%, o qual também inclui a perda de massa correspondente à hemicelulose, que se degrada no intervalo de temperaturas entre 180 e 340 °C (Lv *et al.*, 2010). Na análise química realizada neste trabalho (ver subsecção 3.2.1.2.), encontrou-se um valor de 26,93% de celulose e 13,75% de hemicelulose.

Quando se utiliza atmosfera oxidativa o termograma mostra um terceiro pico de degradação perfeitamente definido. A perda de massa correspondente (23,07%) pode ser associada à lenhina, de acordo com Arshanitsa *et al.* (2015) que definem no seu trabalho uma temperatura de degradação para a lenhina compreendida entre 350 e 500 °C. O valor encontrado através dos métodos químicos aplicados (ver secção 3.2.1.2) foi de 36,17%.

Para a atmosfera oxidativa o valor residual observado para 600 °C foi de 1,29%, podendo este valor ser atribuído às cinzas, condizente com valor de 1,74% encontrado através dos métodos aplicados na secção 3.2.1.1. Para a atmosfera inerte o valor residual encontrado a essa temperatura foi de 34,40%, o que pode ser atribuído à lenhina, que em atmosfera inerte, isto na ausência de oxigênio, apresenta um perfil de degradação muito lento com a temperatura (Canetti *et al.*, 2006).

Mattos *et al.* (2016) identificou no termograma da casca de pinhão realizado em atmosfera inerte (azoto) picos de degradação nas temperaturas de 350 °C e 450 °C correspondente à decomposição térmica da holocelulose e lenhina, respectivamente.

4.3. Oxipropilação da casca de pinhão

As reações de oxipropilação efetuadas neste estudo utilizaram um *set point* de 160 °C, tendo-se registado para cada reação a evolução da temperatura e pressão ao longo do tempo. A temperatura e pressão aumentam progressivamente, até um valor máximo, o qual depende da razão de CP/OP utilizada. Uma vez que a pressão atinge seu valor máximo ($P_{\text{máx}}$) inicia-se a reação de oxipropilação propriamente dita, sucessivamente caracterizada pelo consumo do OP e então um abaixamento da pressão. Para cada ensaio foram registados os tempos para os quais ocorre a temperatura e pressão máximas. Adicionalmente registou-se o tempo necessário para obter um ciclo de oxipropilação completo, isto é o tempo que decorre desde o fecho do reator (após introdução dos reagentes) e o momento que se atinge o patamar no registo da pressão (tempo necessário para finalizar a reação). Após este tempo segue-se o ciclo de arrefecimento para ser

possível abrir o reator e recolher os polióis. O registo efetuado para os ensaios realizados neste estudo está descrito na Tabela 2.

Foram escolhidas três séries nas quais se variou a quantidade de substrato (CP) e óxido de propileno (OP) numa base de 100 g (CP/OP (g/ml) de 30/70, 20/80 e 10/90). Para todas as séries utilizaram-se 4 níveis de catalisador (5, 10, 15 e 20% (m/m, base biomassa). O registo completo das experiências efetuadas com o software específico do reator é apresentado no Anexo 1.

Tabela 2. Formulações e condições registadas nas reações de oxipropilação da CP.

Formulação (CP/OP, m/v)	KOH (% m/m)	T _{máx} (°C)	P _{máx} (bar)	t T _{máx} (min)	t P _{máx} (min)	t reação (h)
30/70	5	225,4	-	31	-	1,4
30/70	10	215,9	20,1	31	24	2,2
30/70	15	222,3	21,4	30	20	2,1
30/70	20	225,0	19,0	29	18	1,3
20/80	5	199,2	22,2	37	25	1,5
20/80	10	288,4	22,3	29	25	1,4
20/80	15	260,6	22,0	25	18	1,1
20/80	20	256,9	21,8	24	17	1,2
10/90	5	239,7	23,4	45	40	1,6
10/90	10	262,9	23,3	28	25	1,3
10/90	15	287,4	28,8	22	18	1,5
10/90	20	289,4	28,8	20	17	1,5

*Para a formulação 30/70 com 5% de KOH o computador não monitorizou a variável pressão.

A formulação 30/70 com 10% de catalisador (KOH), correspondeu ao tempo de reação de oxipropilação mais longo (2,2 h), produzindo um poliól extremamente viscoso. As séries 20/80 e 10/90 (que utilizaram razões CP/OP inferiores) resultaram em tempos de reação inferiores, comparativamente com a série 30/70.

Os valores de temperatura e pressão máximas observadas foram superiores para as séries 20/80 e 10/90, isto é para as séries com razões CP/OP inferiores, e teores de catalisador (KOH) intermédios. O mesmo foi observado por Pinto *et al.* (2015) no seu estudo sobre a oxipropilação da casca de amêndoa.

4.4. Caracterização dos polióis

Após a produção dos polióis, os mesmos foram caracterizados no que diz respeito à biomassa por reagir (BPR-POL e BPR-BIO, % m/m), teor de homopolímero (% m/m),

índice de hidróxilo (IOH, mg KOH/g) e viscosidade (μ , Pa.s). Os resultados da caracterização são apresentados e discutidos a seguir nas várias subsecções específicas. O registo completo dos resultados obtidos para o teor de homopolímero e índice de hidróxilo (IOH) encontram-se no Anexo 2.

4.4.1. Biomassa (casca de pinhão (CP)) por reagir

Na Tabela 3 é apresentada a caracterização dos polióis no que diz respeito à biomassa por reagir expressa de duas formas diferentes, relativamente ao substrato original (BPR-BIO) e como teor no poliól (BPR-POL) onde fica incorporada.

Tabela 3. Resíduos que não reagiram para todas as formulações utilizadas.

Formulação CP/OP/KOH (g/ml/%)	Biomassa por reagir (%, m/m)	
	BPR-BIO (%, m/m)	BPR-POL (%, m/m)
30/70/05	57,4 ± 8,4	17,2 ± 2,5
30/70/10	34,9 ± 6,6	10,5 ± 2,0
30/70/15	68,6 ± 2,3	20,6 ± 0,7
30/70/20	77,4 ± 3,0	23,2 ± 0,9
20/80/05	59,1 ± 5,4	11,8 ± 1,1
20/80/10	6,8 ± 0,3	1,4 ± 0,1
20/80/15	14,7 ± 1,8	2,9 ± 0,3
20/80/20	23,0 ± 10,1	4,6 ± 2,0
10/90/05	5,0 ± 0,0	1,0 ± 0,0
10/90/10	6,3 ± 0,6	1,3 ± 0,1
10/90/15	3,6 ± 0,4	0,7 ± 0,1
10/90/20	4,7 ± 0,9	0,9 ± 0,2

A série 30/70 apresentou teores elevados de biomassa por reagir em relação ao substrato original, para todas as percentagens de catalisador (KOH) utilizadas, observaram-se teores entre 34,9 e 77,4%. A formulação 20/80/5 seguiu a mesma tendência, com 59,1% de biomassa por reagir. A Figura 12 ilustra a evolução do teor de biomassa por reagir com relação ao substrato para todas as formulações utilizadas.

Os polióis da série 20/80, com 15 e 20% de KOH apresentaram valores de 14,7 e 23,0% de biomassa por reagir, respetivamente. Pinto (2015) em seu estudo com casca de amêndoa obteve uma percentagem de 22,0% de biomassa por reagir, para uma razão biomassa/OP de 20/80 e percentagem de KOH de 15%. A série 10/90 denotou valores de biomassa por reagir (base-substrato) inferiores a 7,0%.

Soares (2011) encontrou valores de até 49,6% de resíduos por reagir nos polióis obtidos com borras de café de diferentes granulometrias.

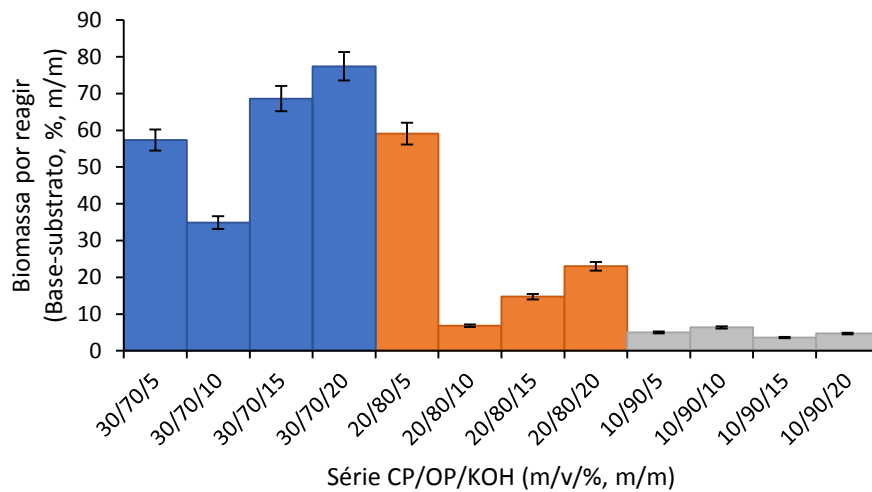


Figura 12. Biomassa por reagir (Base-substrato) em função das séries utilizadas.

O teor de biomassa por reagir no poliól formado variou de 0,7 a 23,2%. A série 30/70 e a formulação 20/80 com 5% de KOH apresentaram valores elevados de biomassa por reagir, comparativamente com os polióis da série 20/80 com 10, 15 e 20% de KOH e os polióis da série 10/90 com todas as percentagens de KOH. A série 10/90 apresentou valores de biomassa por reagir em relação ao poliól entre 0,7 e 1,3%. A evolução do teor de biomassa por reagir base-poliol está ilustrada na Figura 13 para todas as formulações utilizadas. Os gráficos indicam a mesma tendência para a evolução da biomassa por reagir com base no substrato e para a biomassa por reagir com base no poliól, como era esperado.

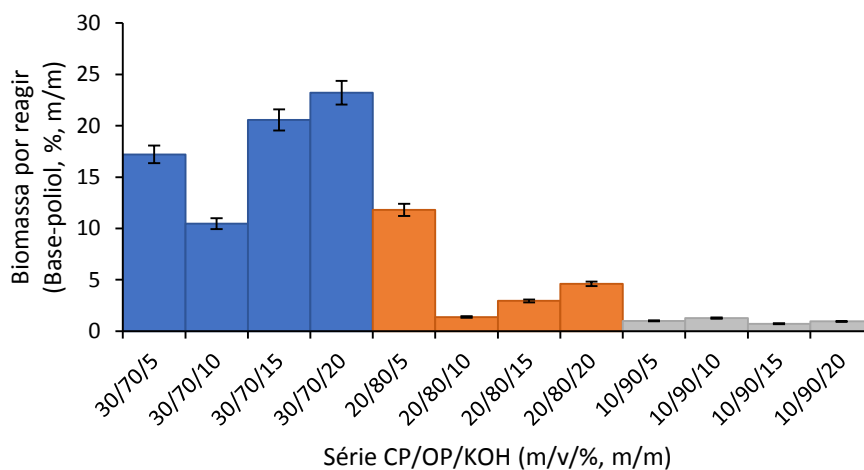


Figura 13. Biomassa por reagir (Base-poliol) em função das séries utilizadas.

4.4.2. Determinação do teor de homopolímero

A reação de oxipropilação da biomassa é sempre acompanhada pela reação de homopolimerização do óxido de propileno. Os polióis obtidos são na realidade uma mistura de biomassa oxipropilada e produtos de baixa massa molecular (mistura de oligômeros de óxido de polipropileno). Adicionalmente, nesta mistura pode existir também biomassa residual (biomassa que não foi convertida em polioliol na reação de oxipropilação (Cateto *et al.*, 2009; Soares, 2011)).

No que respeita ao homopolímero, este é normalmente deixado na mistura final, dado que constituiu um co-monomero bifuncional muito útil, diminuindo a viscosidade e a temperatura de transição vítrea do polioliol produzido. Uma das características requeridas para utilização dos polióis na síntese de espumas de poliuretano é viscosidade inferior a 300 Pa.s (Cateto *et al.*, 2009).

O teor de homopolímero encontrado nos polióis aumentou significativamente entre as proporções CP/OP utilizadas, conforme pode ser observado na Figura 14. Para a série 30/70 foram obtidos os teores inferiores de homopolímero, para a série 20/80 teores médios, enquanto que para a série de 10/90 foram encontrados os teores superiores homopolímero.

Na série de 30/70 o teor de homopolímero diminuiu com o aumento da percentagem de catalisador de 5 para 10%, repetindo-se essa tendência para 15 e 20% de KOH. Com a série de 20/80 o teor de homopolímero diminuiu à medida que a quantidade de KOH aumenta. Para a série de 10/90 o efeito contrário foi observado, o teor de homopolímero aumentou ligeiramente com o aumento da percentagem de KOH até 15% havendo um decréscimo, também ligeiro, quando se transita para a percentagem de 20% de KOH, tal como pode ser observado na Figura 15.

Evtiouguina *et al.* (2002) verificou no seu trabalho que o aumento na $T_{máx}$ favorece a homopolimerização do OP, o que também se verifica neste trabalho.

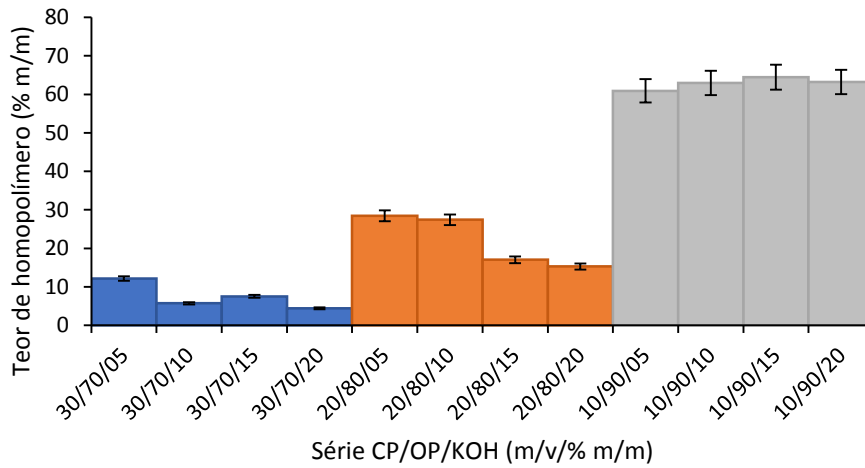


Figura 14. Evolução do teor de homopolímero para cada série CP/OP (30/70, 20/80 e 10/90) em função do teor de catalisador (5, 10, 15 e 20%).

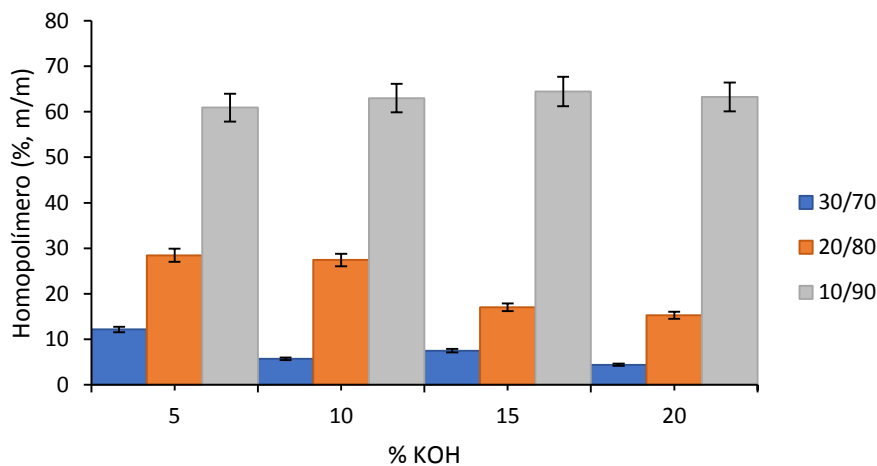


Figura 15. Evolução do teor de homopolímero para cada teor de catalisador (5, 10, 15 e 20%) em função da razão CP/OP (30/70, 20/80 e 10/90).

4.4.3. Determinação do índice de hidróxilo

O índice de hidróxilo (IOH) dos polióis aumenta ligeiramente com o aumento da percentagem de KOH usado. Isso pode ser observado para as séries 30/70 e 10/90, como mostrado na Figura 16. Além disso, para o mesmo teor de KOH, o IOH decresce da série 30/70 para a série 10/90. A série 30/70, que corresponde à série que utiliza maior quantidade de CP apresenta valores de IOH superiores, a série 20/80 valores intermediários e a série 10/90 apresenta os valores inferiores, tal como ilustra a Figura 17. Cateto *et al.* (2009) concluem em seu trabalho que uma das condições ótimas para

utilização dos polióis na síntese de espumas de poliuretano é índice de hidroxilo entre 300 e 800 mgKOH/g.

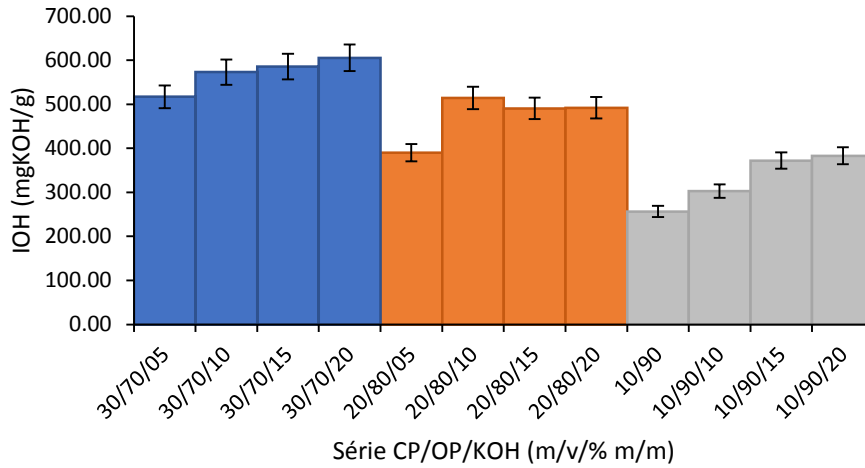


Figura 16. Evolução do índice de hidroxilo (IOH) em função das séries utilizadas.

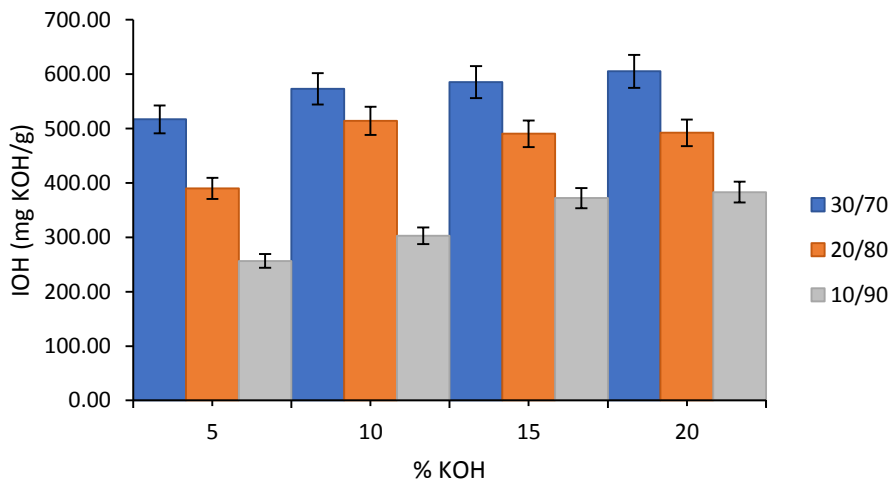


Figura 17. Evolução do índice de hidroxilo (IOH) em função da percentagem de catalisador (KOH) para as séries 30/70, 20/80 e 10/90.

4.4.4. Viscosidade (μ)

Os polióis da série 30/70 com percentagens de catalisador acima de 10% de KOH apresentam valores de viscosidade muito elevados, mais especificamente acima de 500 Pa.s, a 20 °C, conforme Tabela 4. O polioli da série 20/80 com 5% de catalisador também apresentou uma viscosidade acima de 500 Pa.s a 20 °C. Os polióis da série 20/80 com 15 e 20% de KOH apresentaram valores de viscosidade elevados (328,54 e 373,90

Pa.s, respetivamente para 15 e 20%) , diferente do polioli obtido com 10% de catalisador que apresentou um valor significativamente inferior (5,34 Pa.s).

A série 10/90 apresentou valores de viscosidade baixos, confirmando que a extensão da reação de oxipropilação foi maior nas séries 30/70 e 20/80. Os valores baixos para viscosidade na série 10/90 é justificado pelo teor elevado de homopolímero presente, tal como observado em outros trabalhos (Pavier e Gandini, 2000).

Tabela 4. Viscosidade (μ) dos polióis a 20 °C para todas as formulações utilizadas.

Série (CP/OP, m/v)	KOH (% m/m)	Viscosidade a 20 °C (Pa.s)
30/70	5	218,80
30/70	10	> 500
30/70	15	> 500
30/70	20	> 500
20/80	5	> 500
20/80	10	5,34
20/80	15	328,54
20/80	20	373,90
10/90	5	4,26
10/90	10	1,29
10/90	15	0,76
10/90	20	0,78

4.5. Materiais Compósitos

Esta secção diz respeito aos materiais compósitos produzidos através da reação de oxipropilação parcial da casca de pinhão (CP). Após as reações de oxipropilação, o teor de homopolímero foi removido e quantificado. Seguidamente, os materiais foram prensados na prensa de pratos quentes. Os resultados obtidos descrevem-se nas secções seguintes.

4.5.1. Oxipropilação parcial da casca de pinhão

O estudo de oxipropilação parcial da CP para produção de polióis bifásicos destinados à produção de materiais compósitos utilizou as formulações e condições descritas na Tabela 5. A percentagem de catalisador (KOH), calculado relativamente à massa de CP utilizada utilizou dois níveis (5 e 10%). O volume de etanol utilizado para preparar a solução alcoólica de KOH foi de 120 ml. As experiências foram realizadas à

escala de 50 e 100 g. O registo efetuado para as reações de oxipropilação parcial está detalhado no Anexo 3.

Tabela 5. Formulações para as reações de oxipropilação parcial para incorporação em materiais compósitos.

Ensaio	Razão CP/OP (m/v)	KOH/CP (%, m/m)	Set point (°C)
A	50/50	10	150
B	25/25	10	150
C	25/25	5	135
D	25/25	10	135
E	20/30	10	150
F	33,3/66,7	10	150
G	33,3/66,7	5	135
H	33,3/66,7	10	135
I	28,6/71,5	10	150
J	25/75	10	150
K	25/75	10	150
L	25/75	5	135
M	25/75	10	135

Os ensaios com *set point* de 150 °C originaram materiais que apresentaram degradação térmica. Na realidade, quando se utilizou este valor de *set point* verificou-se que após se iniciar o consumo de óxido de propileno (início da reação de oxipropilação), e dado estarmos perante uma reação fortemente exotérmica, se verificou um aumento de temperatura muito abrupto (p.ex. 247,9 °C no ensaio F). De forma a evitar este problema, a temperatura de *set point* foi diminuída para 135 °C, também de acordo com estudos encontrados na literatura (Menezes *et al.*, 2007, 2009). Adicionalmente, e de forma também a minimizar este efeito testou-se a utilização de uma base de 50 g (em vez das 100 g) e/ou razões CP/OP inferiores. O objetivo foi o de obter materiais apropriados para prosseguir com a elaboração de compósitos por prensagem a quente.

Após a reação de oxipropilação, o ensaio A apresentou material queimado, sendo considerado inadequado para posterior prensagem, devido à temperatura de *set point* de 150 °C e à grande quantidade de CP escolhida (50 g), uma vez que a casca de pinhão triturada apresenta grande área superficial.

4.5.2. Determinação do teor de homopolímero

Os valores quantificados para o teor de homopolímero para todas as formulações estão descritos na Tabela 6. Para a formulação C o homopolímero presente não foi extraído, pois as características do material, sem muitas partes oxipropiladas indicavam baixa formação de OOP durante a reação de oxipropilação.

Tabela 6. Teor de homopolímero para todas as formulações utilizadas nas reações de oxipropilação parcial.

Ensaio	Homopolímero (% m/m)
A	-
B	14,6
C	-
D	9,2
E	3,0
F	9,8
G	14,5
H	14,8
I	10,5
J	34,4
K	26,8
L	16,0
M	39,4

*A formulação A queimou, não sendo possível a quantificação do teor de homopolímero.

As formulações J, K, L e M apresentaram valores altos para o teor de homopolímero, devido à razão CP/OP utilizada, a qual possui uma quantidade superior de OP relativamente às outras formulações escolhidas.

4.5.3. Preparação de compósitos por prensagem a quente

O ensaio A e E resultaram em materiais queimados inapropriados para posterior prensagem. Após prensagem do material obtido em cada ensaio, os materiais adquiriram diferentes características visuais, como pode ser observado nas Figuras 18, 19 e 20.

O material resultante do ensaio B ficou quebradiço devido à pouca massa colocada no molde para prensagem. O ensaio C apresentou material desagregado, com baixa ligação entre as partículas de biomassa, pois a extensão da oxipropilação foi baixa, dado ter-se utilizado uma baixa percentagem de KOH para a quantidade de amostra de CP.

Para o ensaio D se obteve-se um material pouco pegajoso, dificultando também a ligação entre as partículas (Figura 18).



Figura 18. Materiais compósitos para as formulações B, C e D.

A Figura 19 ilustra o material F, o qual apresentou características de elevada pegajosidade. Os ensaios G e H resultaram em materiais compactos, com boas proporções de material oxipropilado (material para efetuar a ligação entre as partes – matriz) e material não oxipropilado (reforço). O ensaio I não apresentou boas características após prensagem, devido à grande quantidade de material oxipropilado (ficou pouca biomassa para servir de reforço).



Figura 19. Materiais compósitos para as formulações F, G, H e I.

Apesar dos ensaios J e K usarem as mesmas condições para a reação de oxipropilação, deram origem a materiais com características diferentes, como se pode observar na Figura 20. Este fato pode ser explicado pela dificuldade de homogeneização do material no reator utilizado (os ensaios foram conduzidos sem agitação). De notar ainda que parte dos estudos existentes na literatura utilizam uma escala muito inferior à utilizada neste trabalho (Gandini *et al.* (2005), no trabalho de Menezes *et al.* (2007) e Menezes *et al.* (2009)), o que facilita a obtenção de materiais mais homogêneos.

Os ensaios L e M apresentaram as melhores características de ligação e proporções de material oxipropilado/material por oxipropilar, demonstrando boas características para incorporação em materiais compósitos. Este trabalho necessitaria agora de avançar para um estudo mais sistemático onde a formulação utilizada e condições de síntese fosse relacionada com as propriedades mecânicas.

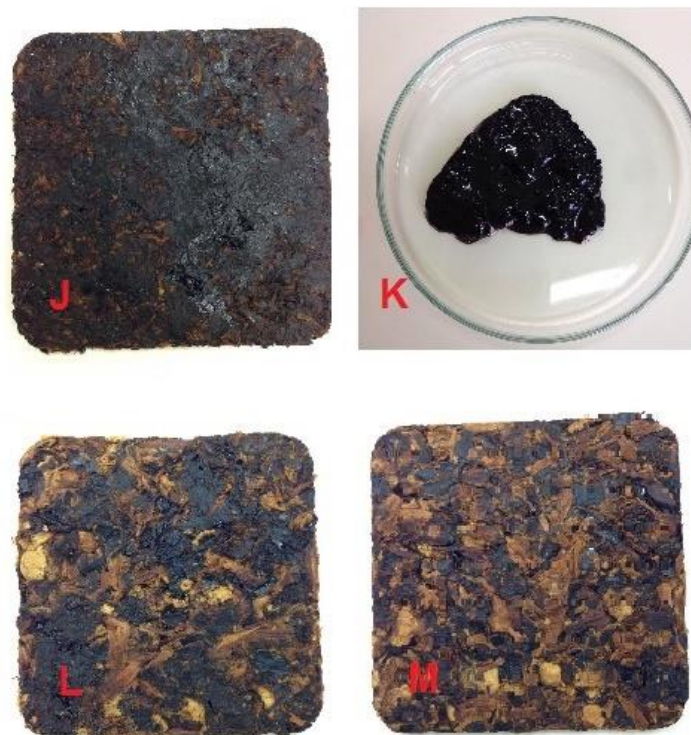


Figura 20. Materiais compósitos para as formulações J, K, L e M.

Capítulo 5.

Conclusões e trabalhos futuros

5. Conclusões e trabalhos futuros

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a viabilidade da produção de biopolióis (líquidos e bifásicos) a partir da casca de pinhão e incorporação dos polióis bifásicos na produção de materiais compósitos. Para se atingir esse objetivo, a casca de pinhão foi caracterizada em relação à sua composição lenhocelulósica, a qual apresentou valores de 26,93% de celulose, 13,75% de hemiceluloses, 40,68% de holocelulose, 36,17% de lenhina insolúvel e 0,36% de lenhina solúvel, demonstrando assim que a casca de pinhão é um material adequado para a produção de biopolióis, tal como tem vindo a ser feito com outros materiais lenhocelulósicos, nomeadamente resíduos da indústria agroalimentar (caroço de azeitona, casca da amêndoa etc.).

Para obtenção de polióis líquidos, foram escolhidas três séries nas quais se variou a quantidade de CP e OP numa base de 100 g (CP/OP (g/ml) de 30/70, 20/80 e 10/90. Para todas as séries utilizaram-se 4 níveis de catalisador (5, 10, 15 e 20% (g/g, base biomassa). As séries 20/80 e 10/90 resultaram em tempos de reação inferiores, comparativamente com a série 30/70. Os valores de temperatura e pressão máximas observadas foram superiores para as séries 20/80 e 10/90 com teores de catalisador intermédios (10 e 15%).

Os polióis produzidos foram caracterizados com o objetivo de se conhecerem suas propriedades e verificar a viabilidade de utilização em diferentes aplicações. Por exemplo, uma das aplicações mais viáveis para estes polióis é a sua utilização na síntese de espumas de poliuretano que exigem valores de IOH entre 300 e 800 e viscosidades inferiores a 300 Pa.s (Cateto et al., 2009). Nesse âmbito foram considerados adequados os polióis 30/70/05, 20/80/10 e todos da série 10/90.

Para os polióis líquidos, o teor de biomassa por reagir com base no substrato variou de 3,6 a 77,4%, sendo os valores superiores obtidos para a série 30/70. O teor de homopolímero aumentou com a diminuição da razão CP/OP utilizada, os teores superiores foram obtidos para a série 10/90. Cateto *et al.* (2009) caracteriza o homopolímero como um co-monomero bifuncional muito útil de poliuretanos dado que diminui a viscosidade e a temperatura de transição vítrea do polioli produzido. O IOH dos polióis aumenta com o aumento da percentagem de KOH tendo os valores mais elevados sido obtidos para a série 30/70, a qual usa um conteúdo de CP superior. Os polióis da série 30/70 com percentagens acima de 10% de KOH, e o polioli da série 20/80 com 5%

de catalisador, apresentaram valores de viscosidade muito elevados, sendo considerados acima de 500 Pa.s, a 20 °C (fora da gama de medida do equipamento utilizado). Os polióis da série 10/90 apresentaram valores de viscosidade baixos.

A incorporação dos polióis bifásicos obtidos por reação de oxipropilação parcial de materiais lenhocelulósicos (p.ex. a partir da casca de pinhão) em materiais compósitos, é ainda um tema de estudo recente. Neste contexto, neste trabalho foi feito um estudo preliminar para avaliar as melhores condições para a reação de oxipropilação da casca de pinhão visando obter uma proporção material oxipropilado/material não oxipropilado adequada que após incorporação em materiais compósitos, resulte numa boa ligação entre as partículas de biomassa (reforço).

Os ensaios para preparação dos materiais compósitos com *set point* de 150 °C originaram materiais que apresentaram degradação térmica, diminuindo-se a temperatura para 135 °C. Os ensaios L e M resultaram em materiais compactos, com boas proporções de material oxipropilado/material não oxipropilado resultando numa boa ligação das partes (matriz e reforço), constituindo formulações de partida adequadas para estudos futuros de caracterização mecânica.

A produção de biopolióis utilizando a casca de pinhão como substrato é um trabalho inovador, o qual poderia ser enriquecido através do estudo de novas formulações, utilizando proporções de casca de pinhão/óxido de propileno e percentagens de catalisador variadas. Além disso, testar a aplicabilidade dos polióis líquidos na síntese de materiais finais e novas aplicações (isolamento, aplicações estruturais, embalagem etc.), assim como prosseguir o tema dos materiais compósitos, é um seguimento lógico deste trabalho.

Capítulo 6.

Referências

6. Referências

- Aniceto, J.P.S., Portugal, I., Silva, C.M. (2012). “Biomass-Based Polyols through Oxypropylation Reaction.” *ChemSusChem* 5 (8): 1358–1368.
- Arbenz, A., Avérous, L. (2015). “Oxyalkylation of gambier tannin-Synthesis and characterization of ensuing biobased polyols.” *Industrial Crops and Products* 67. 295–304.
- Arshanitsa, A., Vevere, L., Telysheva, G., Dizhbite, T., Gosselink, J.A., Bikovens, O., Jablonski, A. (2015). “Functionality and physico-chemical characteristics of wheat straw lignin, Biolignin™, Derivatives formed in the oxypropylation process.” *Holzforschung* 69 (6): 785–793.
- Briones, R., Serrano, L., Younes, R.B., Mondragon, I., Labidi, J. (2011). “Polyol Production by Chemical Modification of Date Seeds.” *Industrial Crops and Products* 34 (1): 1035–1040.
- Canetti, M., Bertini, F., De Chirico, A., Audisio, G. (2006). “Thermal degradation of isotactic polypropylene blended with lignin.” *Polymer degradation and Stability* 91: 494–498.
- Carvalho, P.E.R. (1994). Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira. Brasília, DF: *Embrapa/SPI*. 640 p.
- Cateto, C.A., Barreiro, M.F., Rodrigues, A.E., Belgacem, M.N. (2009). “Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (5): 2583–2589.
- Cladera-Olivera, F., Noreña, C.P.Z., Pettermann, A.C., Marcza, L.D.F. (2012). “Influence of cooking in sorption isotherms of Pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds).” *Latin American Applied Research*. 42. 11–18.
- Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB. (www.conab.gov.br, disponível em Dezembro 2015).
- Conforti, P.A., Lupano, C. (2007). “Starch Characterisation of *Araucaria angustifolia* and *Araucaria araucana* Seeds.” *Journal Biosynthesis Nutrition Biomedical*. 59 (6): 284–289.

- Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução N° 278/2001. Diário Oficial da República Federativa do Brasil.
- Cordenunsi, B.R., Menezes, E.W., Genovese, M.I., Colli, C., Souza, A.G., Lajolo, F.M. (2004). “Chemical composition and glycemic index of Brazilian pine (*Araucaria angustifolia*) seeds.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (11): 3412–3416.
- Danner, M.A., Zanette, F., Ribeiro, J.Z. (2012). “O cultivo da araucária para produção de pinhões como ferramenta para a conservação.” *Pesquisa Florestal Brasileira* 32: 441–451.
- Evtiouguina, M., Barros, A.M., Cruz-Pinto, J.J., Neto, C.P., Belgacem, M.N., Pavier, C., Gandini, A. (2000). “The Oxypropylation of Cork Residues: Preliminary Results.” *Bioresource Technology* 73: 187–189.
- Evtiouguina, M., Barros-Timmons, A., Cruz-Pinto, J.J., Neto, C.P., Belgacem, M.N., Gandini, A. (2002). “Oxypropylation of Cork and the Use of the Ensuing Polyols in Polyurethane Formulations.” *Biomacromolecules* 3: 57–62.
- Fernandes, S., Freire, C.S.R., Neto, C.P., Gandini, A. (2008). “The Bulk Oxypropylation of Chitin and Chitosan and the Characterization of the Ensuing Polyols.” *Green Chemistry* 10 (1): 93–97.
- Ferreira-Leitão, V., Gottschalk, L.M.F., Ferrara, M.A., Nepomuceno, A.L., Molinari, H.B.C., Bom, E.P.S. (2010). “Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses.” *Waste Biomass Valor* 1: 65-76.
- Gandini, A., Belgacem, N. (1992). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 1ª Edição. Oxford : Elsevier.
- Gandini, A., Curvelo, A.A.S., Pasquini, D., Menezes, A.J. (2005). “Direct transformation of cellulose fibres into self-reinforced composites by partial oxypropylation.” *Polymer* 46: 10611–10613.
- Globo G1 (<http://g1.globo.com>, disponível em Dezembro de 2015).

- Guedes, A.M.F.M. (2006). *Oxipropilação de Pó de Cortiça – Processo e Modelação Cinética*. Tese de doutorado em Engenharia Química. Departamento de Química. Universidade de Aveiro.
- Guerra, M.P., Silveira, V., Reis, M.S., Schneider, L. (2000). “Exploração, manejo e conservação da araucária (*Araucaria angustifolia*).” In: Simões, L.L., Lino, C.F. Mata Atlântica: a exploração de seus recursos florestais. 2ª Edição. São Paulo: SENAC, 85-102.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. (2013). Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura.
- Kim, H., Kim, S., Kim, H., Yang, H. (2006). “Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content.” *Thermochimica Acta* 451: 181–188.
- Lima, E.C., Royer, B., Vaghetti J.C.P., Brasil J.B., Simon N.M., Santos Jr., A.A., Pavan F.A., Dias, S.L.P., Benvenuti E.V., Silva, E.A. (2007). “Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistics design of experiments.” *Journal of Hazardous Materials* 140: 211–220.
- Lv, G., Wu, S., Lou, R. (2010). “Kinetic study of the thermal decomposition of hemicellulose isolated from corn stalk.” *BioResources* 5 (2): 1281–1291.
- Matos, M., Barreiro, M.F., Gandini, A. (2010). “Olive Stone as a Renewable Source of Biopolyols.” *Industrial Crops and Products* 32 (1): 7–12.
- Mattos, B.D., Queiroz, L.M.R.S.B.Q., Kumode, M.M.N. (2016). “Thermosetting Composites Prepared Using Husk of Pine Nuts From *Araucaria angustifolia*.” *Polymer Composites* 1-8.
- Mattos, J.R. (1972). O pinheiro brasileiro. 1ª Edição. São Paulo: Grêmio Politécnico.
- Michelon, F., Branco, C.S., Calloni, C., Giazzon, I., Agostini, F. K.W., Spada, P., Salvador, M. (2012). “*Araucaria angustifolia*: A Potential Nutraceutical with Antioxidant and Antimutagenic Activities.” *Current Nutrition & Food Science* 8 (3): 155–159.

- Menezes, A.J., Pasquini, D., Curvelo, A.A.S., Gandini, A. (2007). “Novel Thermoplastic Materials Based on the Outer-Shell Oxypropylation of Corn Starch Granules.” *Biomacromolecules* 8 (7): 247-2050.
- Menezes, A.J., Pasquini, D., Curvelo, A.A.S., Gandini, A. (2009). “Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 1. Characterization of the materials obtained with different types of fibers.” *Carbohydrate Polymers* 76: 437–442.
- Menezes, A.J., Pasquini, D., Curvelo, A.A.S., Gandini, A. (2009). “Self-reinforced composites obtained by the partial oxypropylation of cellulose fibers. 2. Effect of catalyst on the mechanical and dynamic mechanical properties.” *Cellulose* 16: 239–246.
- Ministério do Meio Ambiente – MMA. (2008). Portaria IBAMA Nº 06-N, de 23 de setembro de 2008.
- Nadji, H., Bruzzèse, C., Belgacem, M.N., Benaboura, A., Gandini, A. (2005). “Oxypropylation of Lignins and Preparation of Rigid Polyurethane Foams from the Ensuing Polyols.” *Macromolecular Materials and Engineering* 290 (10): 1009–1016.
- Panoramio (<http://www.panoramio.com>, disponível em Dezembro de 2015).
- Pavier, C., Gandini, A. (2000). “Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction.” *Industrial Crops and Products* 12: 1–8.
- Pinto, J.A. (2015). *Valorization of almond agro-industrial residues: Production of biopolyols from almond shell*. Tese de mestrado em Engenharia Química. Instituto Politécnico de Bragança.
- Pinto, J.A., Fernandes, I.P., Barreiro, M.F. (2015). “Valorization of almond agro-industrial residues: Production of biopolyols from almond shell.” *6th WORKSHOP Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry*.
- Revista ECO 21. (<http://www.eco21.com.br>, disponível em Dezembro de 2015.)
- Rosa, J.R., Silva, I.S.V, Lima, C.S.M., Flauzino Neto, W.P, Silvério, H.A., Santos, D.B., Barud, H.S., Ribeiro, S.J.L., Pasquini, D. (2014). “New biphasic mono-component

composite material obtained by partial oxypropylation of bacterial cellulose.” *Jornal Periódico Cellulose* 21: 1361–1368.

Rosa, J.R., Silva, I.S.V, Lima, C.S.M., Pasquini, D. (2015). “Production of polyols and new biphasic mono-component materials from soy hulls by oxypropylation.” *Industrial Crops and Products* 72: 152–158.

Sampaio, D.A., Abreu, H.S., Oliveira, M.T.P., Sanches, L.S. (2014). “Constituição química estrutural do tegumento da semente de *Araucaria Angustifolia*.” *III Simpósio de Pesquisa em Mata Atlântica*, Rio de Janeiro.

Santos, A.J., Corso, N.M., Martins, G., Bittencourt, E. (2002). “Aspectos produtivos e comerciais do pinhão no estado do Paraná.” *Revista Floresta* 32 (2): 163–169.

Santos, F.A., Pires, M.J.R, Cantelli, M. (2011). “Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*.” *Revista Escola de Minas* 64 (4): 499–504.

Serrano, L., Alriols, M.G., Briones, R., Mondragón, I., Labidi, J. (2010). “Oxypropylation of Rapeseed Cake Residue Generated in the Biodiesel Production Process.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49: 1526–1529.

Silva, S.M. (2013). *Efeitos inibitórios de extrato de casca de pinhão (Araucaria angustifolia) nas alfa-amilases salivar e pancreática*. Tese de mestrado em Ciência de Alimentos. Centro de Ciências Agrárias. Universidade Estadual de Maringá.

Soares, B.I.G. (2011). “Valorização de subprodutos industriais por oxipropilação. Tese de mestrado em Engenharia Química.” Departamento de Química. Universidade de Aveiro.

Soares, T.S., Mota, J.H. (2004). “Araucária: o pinheiro brasileiro.” *Revista científica eletrônica de engenharia florestal*. (www.faef.revista.inf.br, disponível em Dezembro 2015).

Takahashi, M.F.K., Dutra, R.C.L., Diniz, M.F., Polito, W.L. (1996). “Determinação de índices de Hidroxila em Polibutadienos Hidroxilados e de Grupos NCO em Diisocianatos

e Pré-Polímeros por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.”
Polímeros: Ciência e Tecnologia Out/Dez: 45–52.

The Gymnosperm Database. (www.conifers.org, disponível em Dezembro 2015).

Vilela, C., Sousa, A.F., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P. (2013). “Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers.” *Biomass and Bioenergy* 55: 148-155.

Yamaguchi, L.F., Vassão D.G., Kato M.J., Di Mascio, P. (2005). “Biflavonoids from Brazilian pine *Araucaria angustifolia* as potentials protective agents against DNA damage and lipoperoxidation.” *Phytochemistry*. 66 (18): 2238–2247.

Anexos

Anexo 1**Reação n° 1**

Data: 28/10/2015

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 30/70/5**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 30.00$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 1.5$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 70$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 225.4$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = \text{n.a.}$$

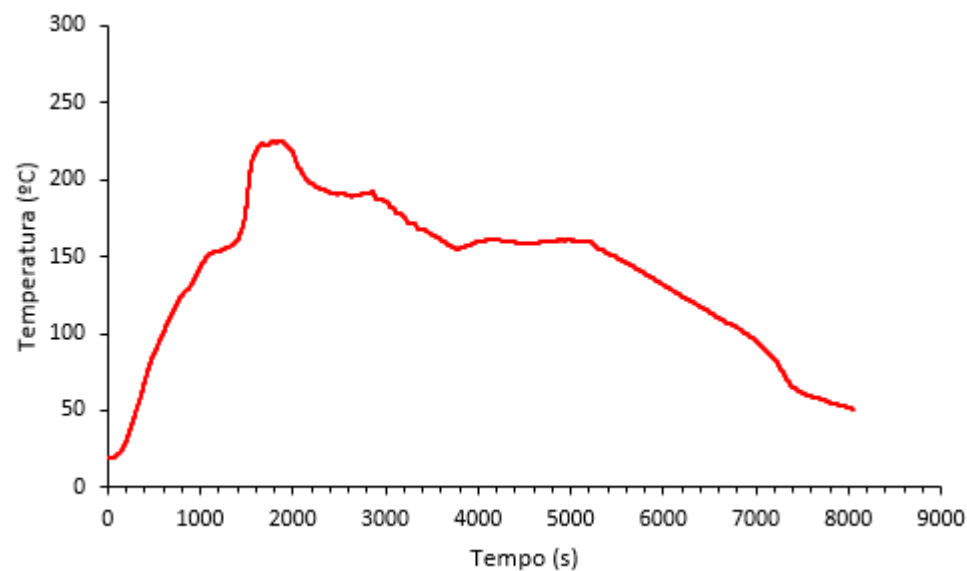
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 23.2 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 31$$

$$P_{Máx} = \text{n.a.}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 26 \text{ min}$$



Reação n° 2

Data: 13/01/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 30/70/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 30.00$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 3.00$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 70$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 215.9$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 20.1$$

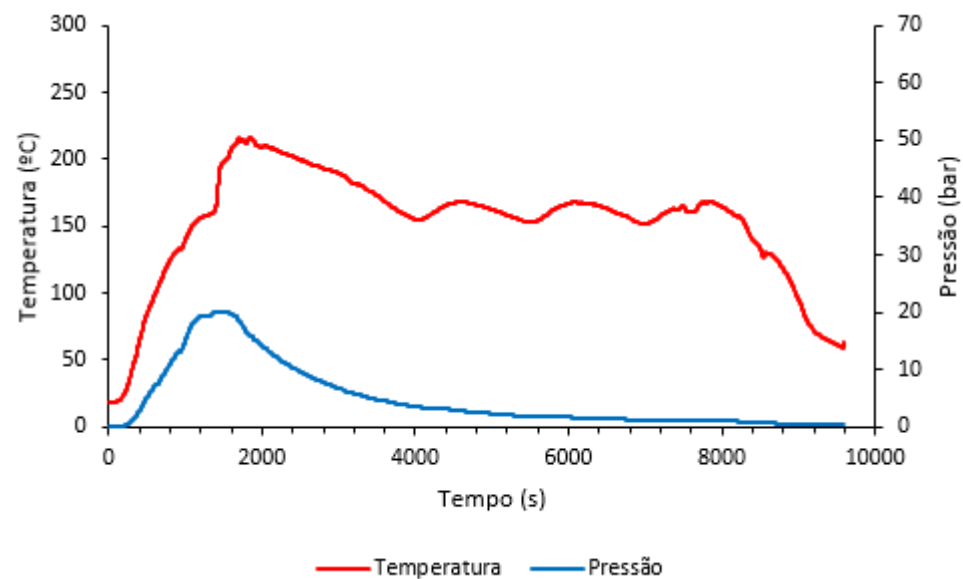
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 22.6 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 31 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 24 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 2\text{h}: 12 \text{ min}$$



Reação n° 3

Data: 02/12/2015

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 30/70/15**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 30.00$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 4.5$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 70$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 222.3$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 21.4$$

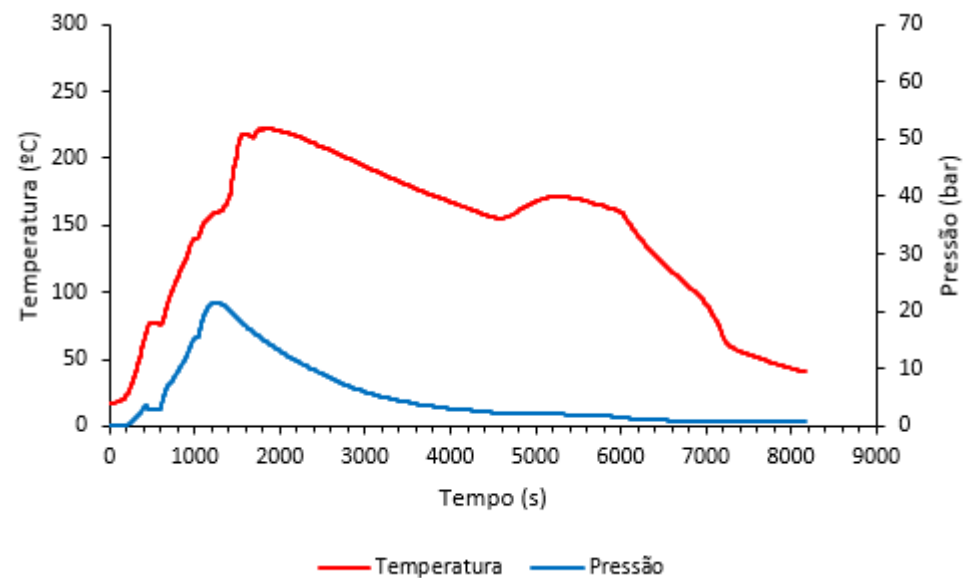
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 21.3 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 30 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 20 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 2\text{h}: 06 \text{ min}$$



Reação nº 4

Data: 07/01/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 30/70/20**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 30.00$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 6.0$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 70$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 225$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 19$$

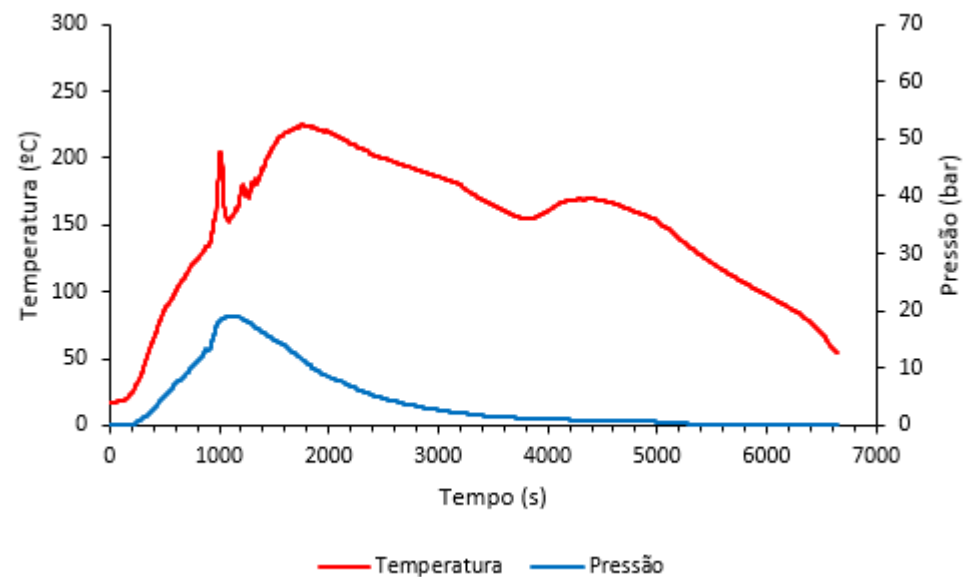
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 16 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 29 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 18 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 18 \text{ min}$$



Reação n° 5

Data: 04/12/2015

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 20/80/5**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 20.00$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 1.0$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 80$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 199.2$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 22.2$$

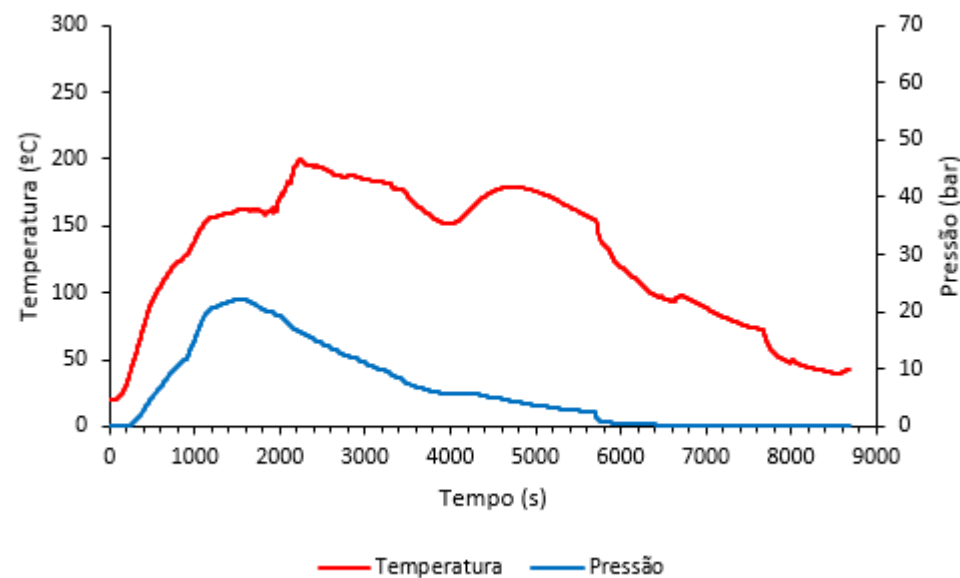
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 23.4 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 37 \text{ min}$$

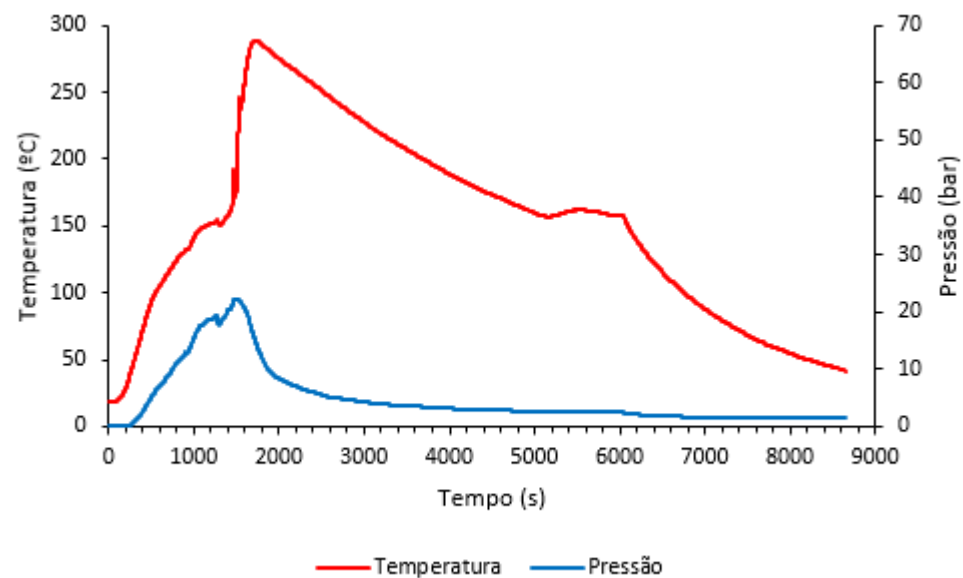
$$P_{Máx} = 25 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 30 \text{ min}$$



Reação nº 6

Data: 09/12/2015

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 20/80/10**Quantidades:** $M_{CP} \text{ (g)} = 20.00$ $M_{KOH} \text{ (g)} = 2.0$ $V_{OP} \text{ (ml)} = 80$ **Temperaturas (°C):****Set Point** = 160**Máx** = 288.4**P_{Máx} (bar)** = 22.3**Tempos para:****Set Point** = 23.6 min**T_{Máx}** = 29 min**P_{Máx}** = 25 min**Reação Total** = 1h: 24 min

Reação n° 7

Data: 14/01/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 20/80/15**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 20.0046$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 3.0027$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 80$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 260.6$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 22$$

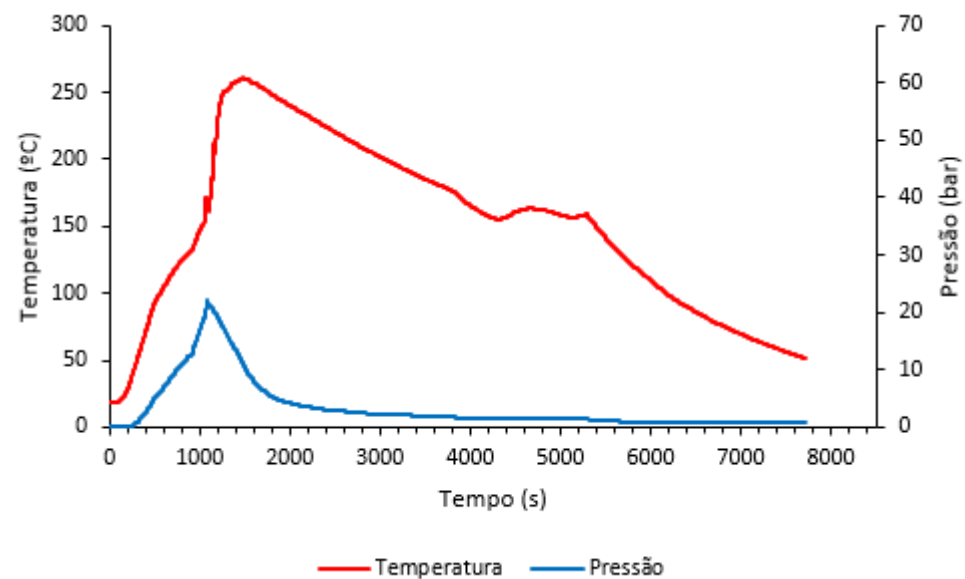
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 17.7 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 25 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 18 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 08 \text{ min}$$



Reação nº 8

Data: 19/01/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 20/80/20**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 20.0038$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 4.0270$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 80$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 256.9$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 21.8$$

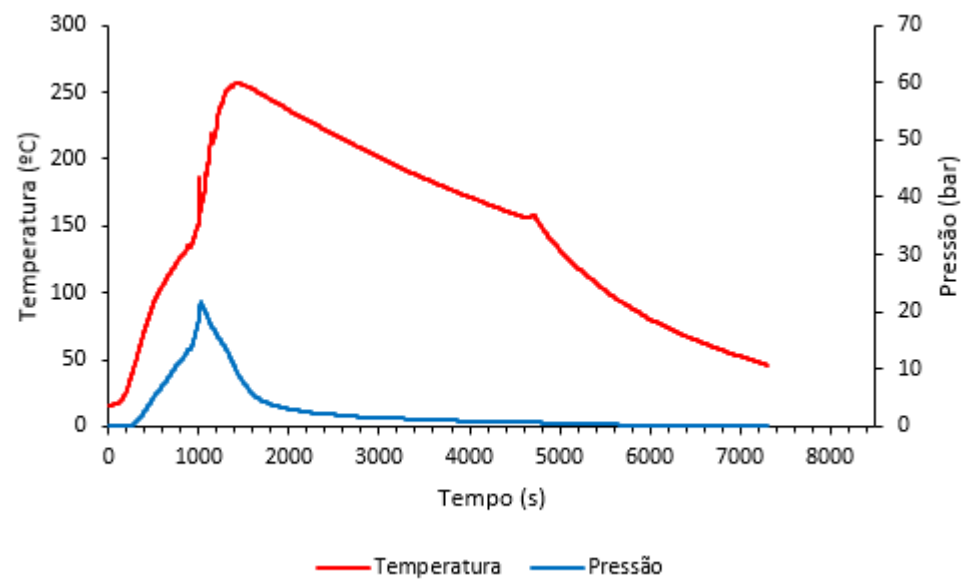
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 16.7 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 24 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 17 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 12 \text{ min}$$



Reação n° 9

Data: 20/01/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 10/90/5**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 10.0011$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 0.5083$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 90$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 239.7$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 23.4$$

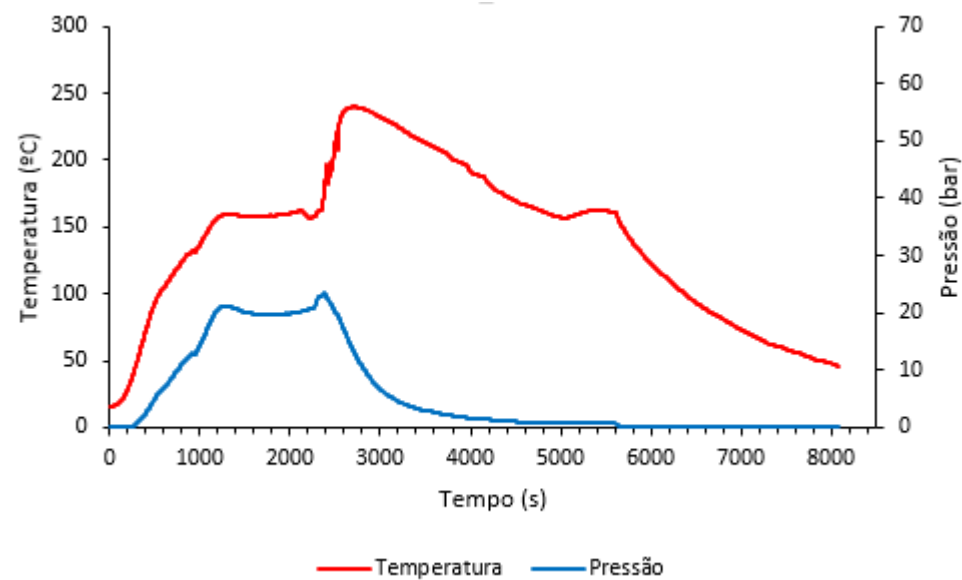
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 32.4 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 45 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 40 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 36 \text{ min}$$



Reação n° 10

Data: 26/01/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 10/90/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 10.0018$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 1.0096$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 90$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 262.9$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 23.3$$

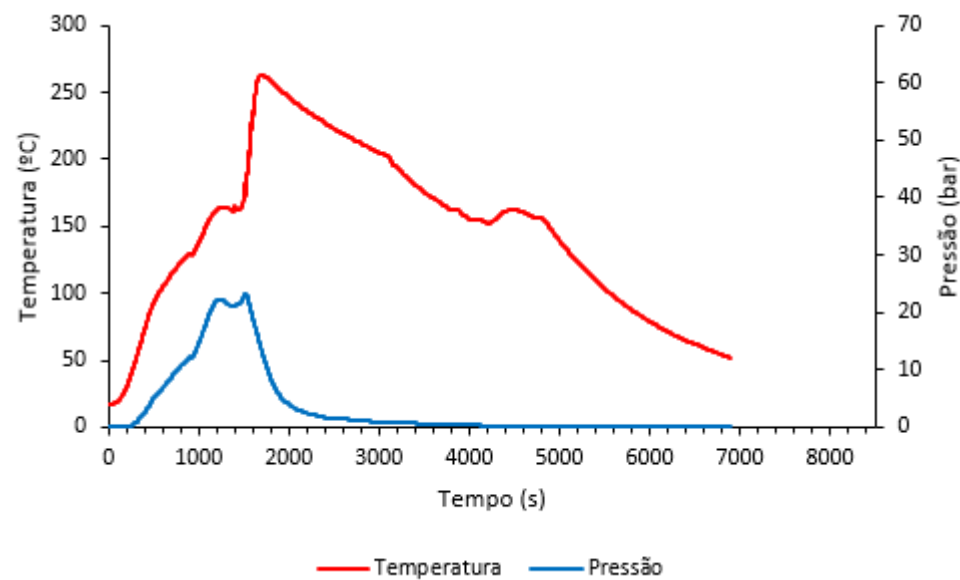
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 19.4 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 28 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 25 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 18 \text{ min}$$



Reação nº 11

Data: 28/01/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 10/90/15**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 10.0056$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 1.5008$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 90$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 160$$

$$Máx = 287.4$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 28.8$$

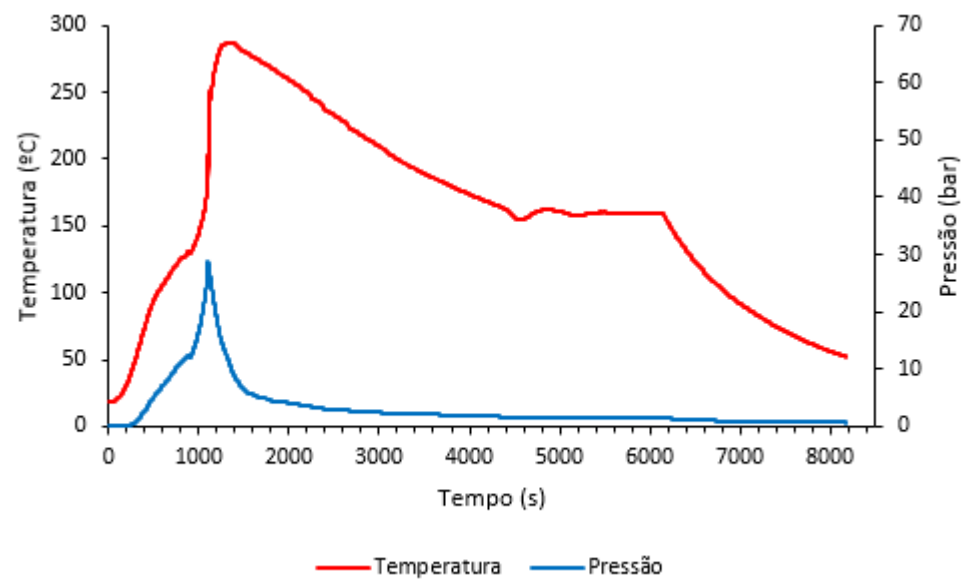
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 17.6 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 22 \text{ min}$$

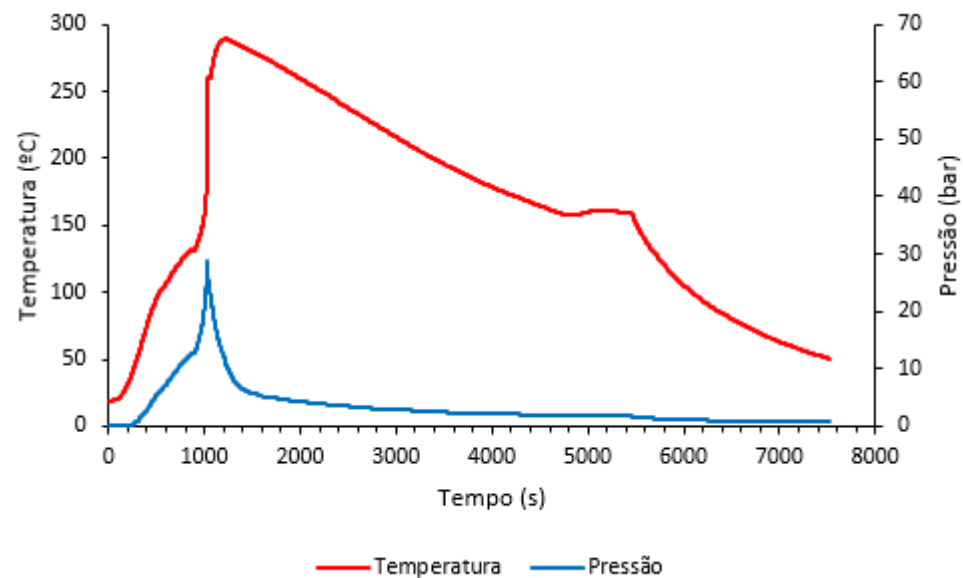
$$P_{Máx} = 18 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 30 \text{ min}$$



Reação n° 12

Data: 02/02/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 10/90/20**Quantidades:** $M_{CP} \text{ (g)} = 10.0020$ $M_{KOH} \text{ (g)} = 2.0084$ $V_{OP} \text{ (ml)} = 90$ **Temperaturas (°C):****Set Point** = 160**Máx** = 289.4**P_{Máx} (bar)** = 28.8**Tempos para:****Set Point** = 16.7 min**T_{Máx}** = 20 min**P_{Máx}** = 17 min**Reação Total** = 1h: 30 min

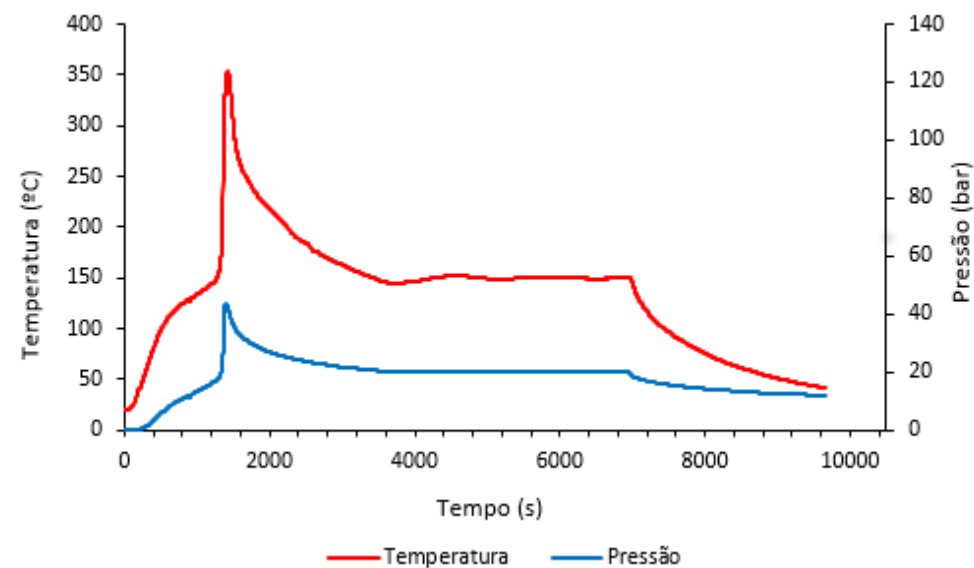
Anexo 2

Tabela 7. Caracterização dos polióis obtidos em relação ao teor de homopolímero e índice de hidroxilo (IOH).

Formulação CP/OP/KOH (m/v / % m/m)	Teor de Homopolímero (% m/m)		IOH (mg KOH/g)		Correção	Viscosidade a 20 °C (Pa.s)
	Valores	Média	Valores	Média		
30/70/05	10,36	12,16 ± 3,54	504,72	516,97 ± 24,00	516,90	218,8
	13,97		529,21			
30/70/10	6,64	5,73 ± 1,77	548,27	574,06 ± 50,55	573,14	> 500
	4,83		599,85			
30/70/15	7,61	7,51 ± 0,19	577,01	586,29 ± 18,20	585,54	> 500
	7,41		595,57			
30/70/20	5,14	4,42 ± 1,41	602,60	607,09 ± 8,79	605,38	> 500
	3,70		611,57			
20/80/05	28,93	28,46 ± 0,93	383,81	390,47 ± 13,04	390,15	> 500
	27,98		397,12			
20/80/10	27,82	27,42 ± 0,78	532,81	514,41 ± 36,07	514,28	5,34
	27,02		496,00			
20/80/15	16,62	17,03 ± 0,81	492,52	491,00 ± 2,98	490,55	328,54
	17,45		489,48			
20/80/20	14,76	15,28 ± 1,02	499,24	492,71 ± 12,80	492,13	373,90
	15,80		486,18			
10/90/05	61,16	60,90 ± 0,52	267,39	258,21 ± 17,99	256,58	4,26
	60,63		249,03			
10/90/10	63,32	62,99 ± 0,65	301,11	304,24 ± 6,13	302,90	1,29
	62,66		307,37			
10/90/15	65,00	64,47 ± 1,05	369,20	372,33 ± 6,12	372,15	0,76
	63,93		375,45			
10/90/20	63,39	63,23 ± 0,31	380,36	383,13 ± 5,44	383,00	0,78
	63,08		385,91			

Anexo 3**Reação nº 1 - Ensaio A**

Data: 01/04/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 50/50/10**Quantidades:** $M_{CP} \text{ (g)} = 50.00$ $M_{KOH} \text{ (g)} = 5.0$ $V_{OP} \text{ (ml)} = 50$ **Temperaturas (°C):****Set Point** = 150**Máx** = 352.9**P_{Máx} (bar)** = 43.7**Tempos para:****Set Point** = 21.3 min**T_{Máx}** = 24 min**P_{Máx}** = 23 min**Reação Total** = 1h: 54 min

Reação n° 2 - Ensaio B

Data: 06/04/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 25/25/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 25.0491$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 2.5034$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 25$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 150$$

$$Máx = 210.1$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = \text{n.a.}$$

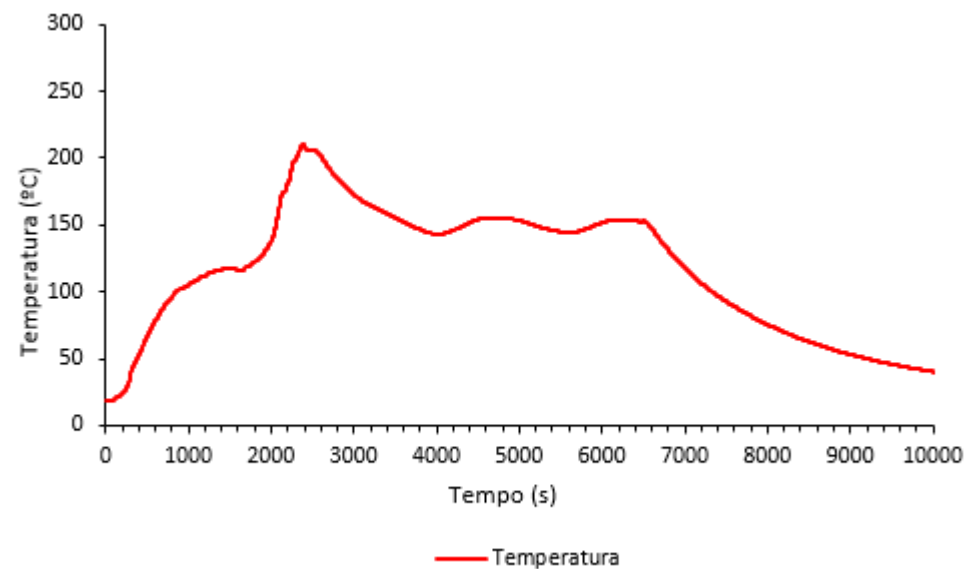
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 34.8 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 38 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = \text{n.a.}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 48 \text{ min}$$



Reação nº 3 - Ensaio C

Data: 05/05/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 25/25/5**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 24.9924$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 1.2502$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 25$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 135$$

$$M_{\text{áx}} = 183.6$$

$$P_{M_{\text{áx}}} \text{ (bar)} = 10.6$$

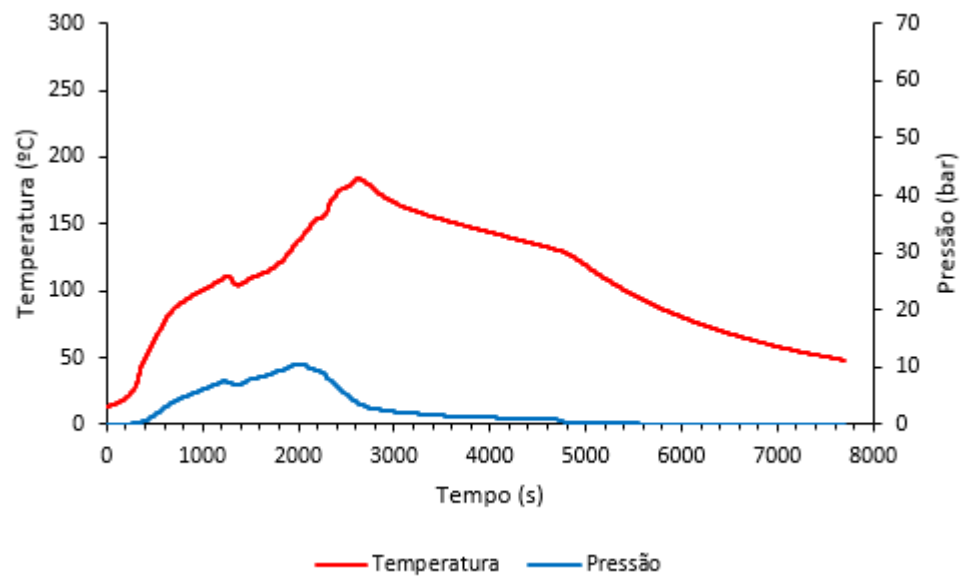
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 32.8 \text{ min}$$

$$T_{M_{\text{áx}}} = 43.9 \text{ min}$$

$$P_{M_{\text{áx}}} = 33.5 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 14 \text{ min}$$



Reação nº 4 - Ensaio D

Data: 05/05/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 25/25/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 25.0178$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 2.5082$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 25$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 135$$

$$Máx = 196.2$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 11.4$$

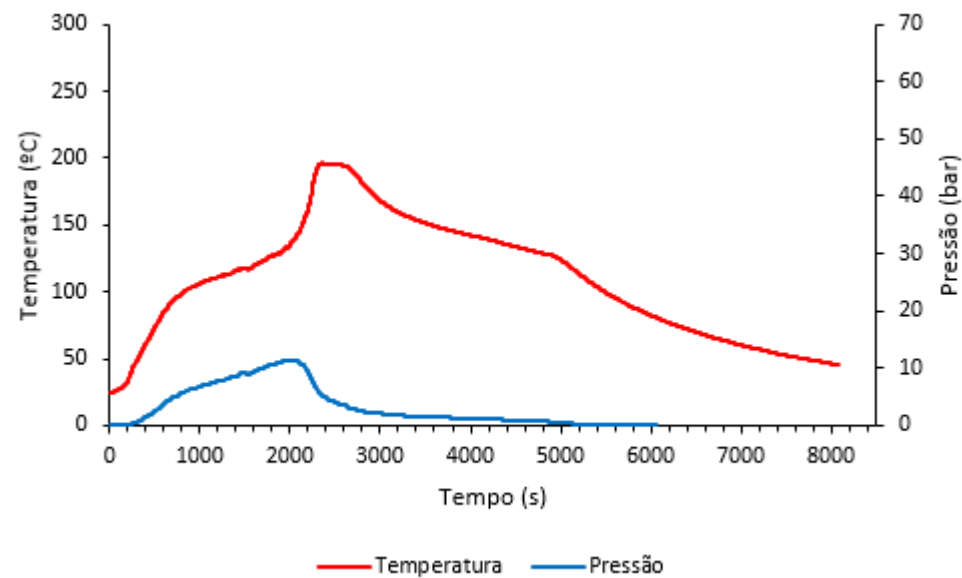
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 33.4 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 39.4 \text{ min}$$

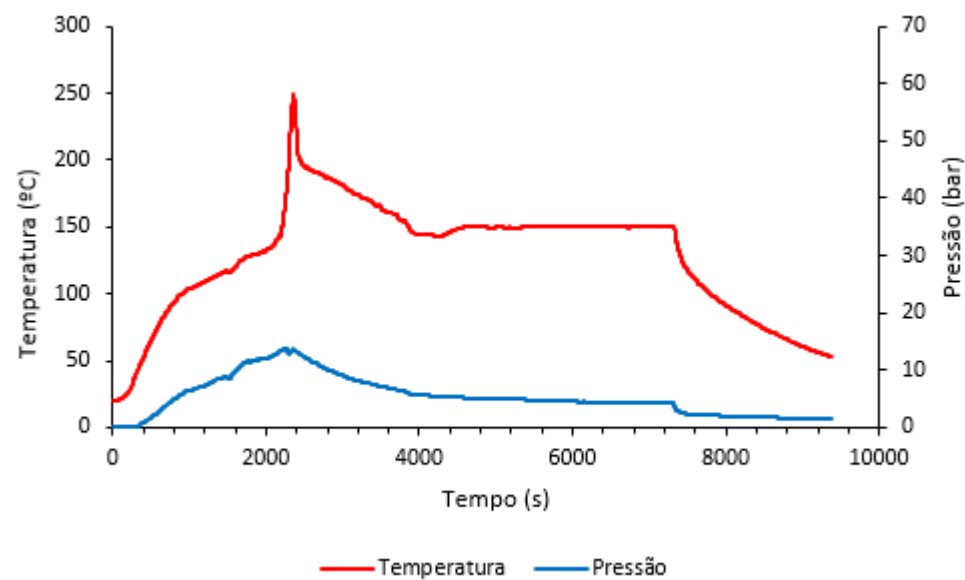
$$P_{Máx} = 32.9 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 14 \text{ min}$$



Reação nº 5 - Ensaio E

Data: 05/05/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 20/30/10**Quantidades:** $M_{CP} \text{ (g)} = 20.0413$ $M_{KOH} \text{ (g)} = 2.0595$ $V_{OP} \text{ (ml)} = 30$ **Temperaturas (°C):****Set Point** = 150**Máx** = 249**P_{Máx} (bar)** = 13.8**Tempos para:****Set Point** = 36.9 min**T_{Máx}** = 39 min**P_{Máx}** = 37 min**Reação Total** = 2h: 00 min

Reação nº 6 - Ensaio F

Data: 13/04/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 33.3/66.7/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 33.3011$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 3.3364$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 66.7$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 150$$

$$M_{\text{áx}} = 247.9$$

$$P_{\text{Máx}} \text{ (bar)} = 17.9$$

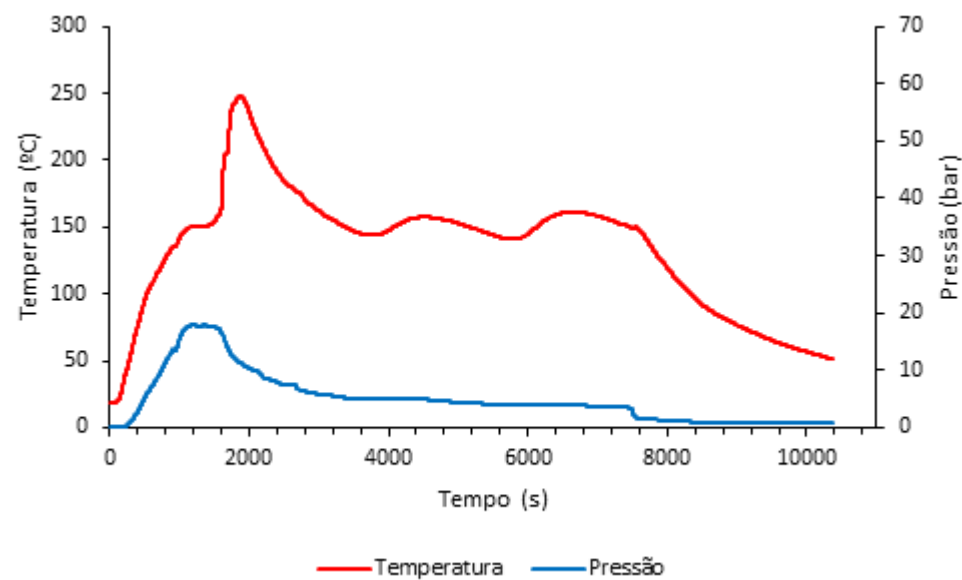
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 19.4 \text{ min}$$

$$T_{\text{Máx}} = 31 \text{ min}$$

$$P_{\text{Máx}} = 19 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 2\text{h}: 00 \text{ min}$$



Reação nº 7 - Ensaio G

Data: 12/05/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 33.3/66.7/5**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 33.3784$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 1.6605$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 66.7$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 135$$

$$Máx = 188.5$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 13.7$$

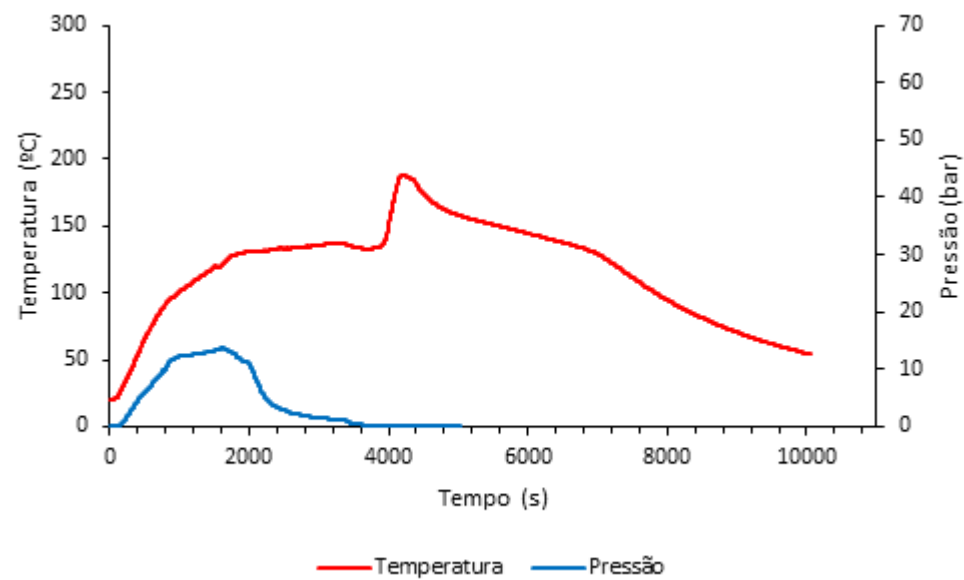
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 48.5 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 69.8 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 53.1 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 52 \text{ min}$$



Reação nº 8 - Ensaio H

Data: 12/05/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 33.3/66.7/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 33.3449$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 3.3270$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 66.7$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 135$$

$$Máx = 185.2$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 13.7$$

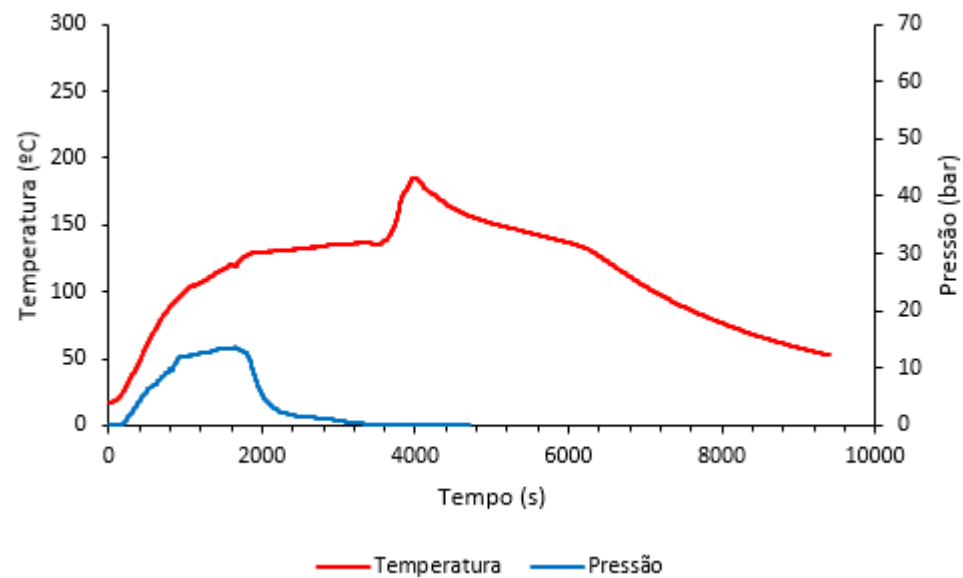
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 47.7 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 62.3 \text{ min}$$

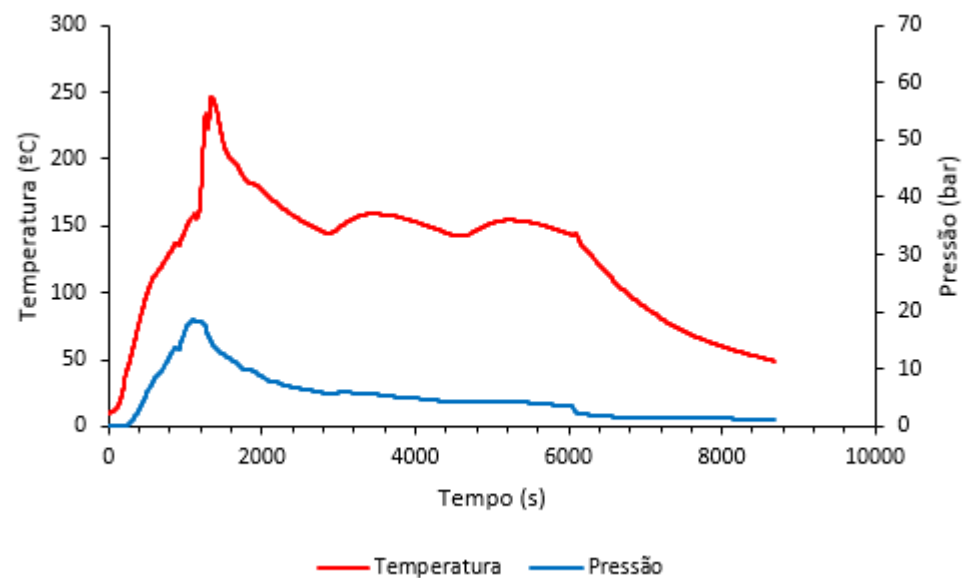
$$P_{Máx} = 51.7 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 42 \text{ min}$$



Reação nº 9 - Ensaio I

Data: 18/04/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 28.6/71.5/10**Quantidades:** $M_{CP} \text{ (g)} = 28.5566$ $M_{KOH} \text{ (g)} = 2.8578$ $V_{OP} \text{ (ml)} = 71.43$ **Temperaturas (°C):****Set Point** = 150**Máx** = 246.9**P_{Máx} (bar)** = 18.5**Tempos para:****Set Point** = 17 min**T_{Máx}** = 22 min**P_{Máx}** = 18 min**Reação Total** = 1h: 12 min

Reação nº 10 - Ensaio J

Data: 06/04/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 25/75/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 25.00$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 2.5$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 75$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 150$$

$$M_{\text{Máx}} = 169$$

$$P_{\text{Máx}} \text{ (bar)} = 21.6$$

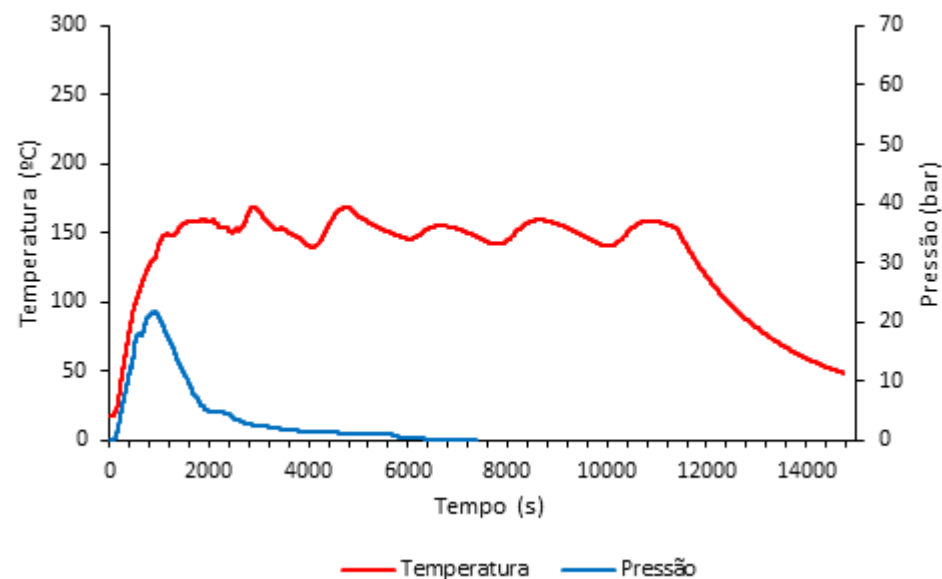
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 22 \text{ min}$$

$$T_{\text{Máx}} = 48 \text{ min}$$

$$P_{\text{Máx}} = 30 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 3\text{h}: 12 \text{ min}$$



Reação nº 11 - Ensaio K

Data: 20/04/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 25/75/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 25.0690$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 2.5711$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 75$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 150$$

$$Máx = 196.1$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 17.8$$

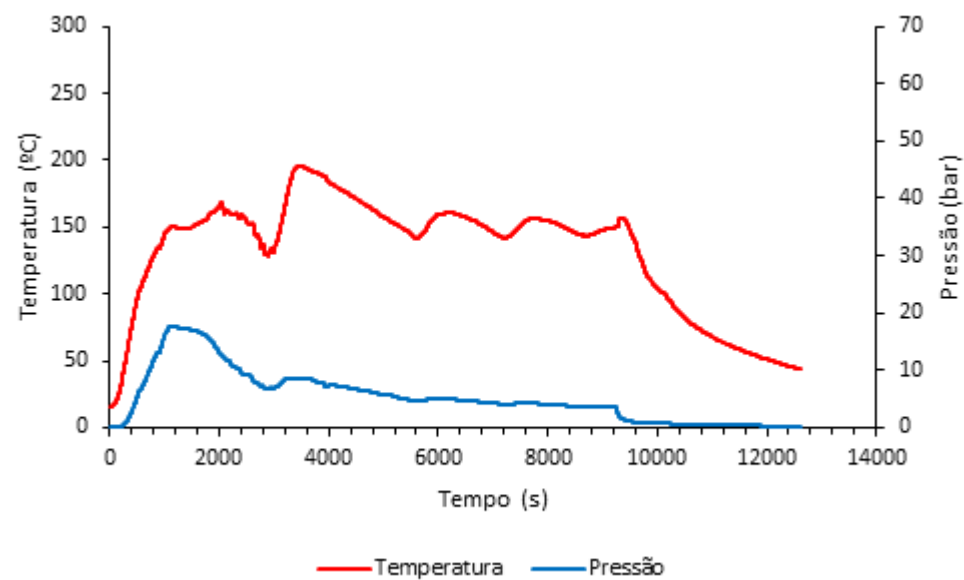
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 25.3 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 58 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 19 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 2\text{h}: 36 \text{ min}$$



Reação nº 12 - Ensaio L

Data: 12/05/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 25/75/5**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 25.0000$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 1.2507$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 75$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 135$$

$$Máx = 172.3$$

$$P_{Máx} \text{ (bar)} = 13.6$$

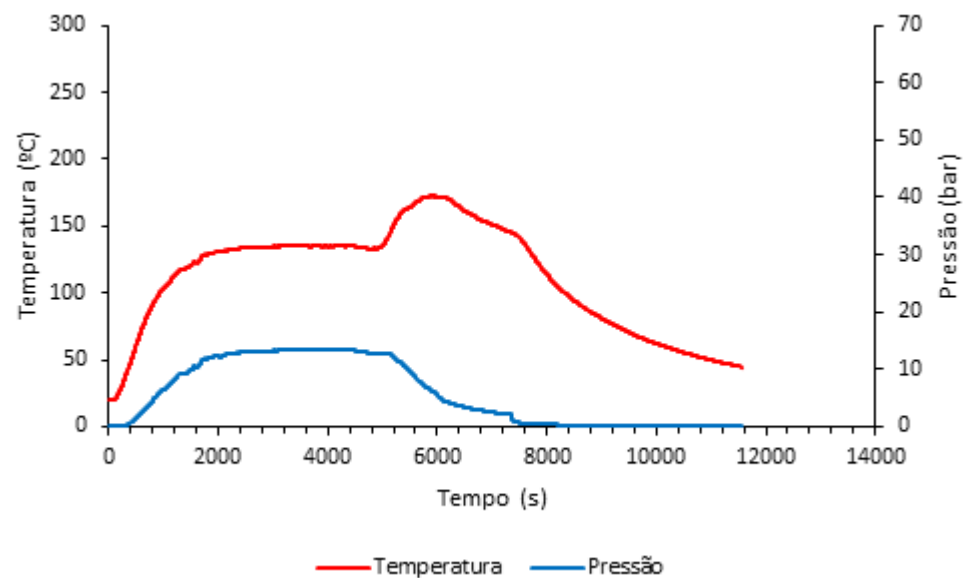
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 25.3 \text{ min}$$

$$T_{Máx} = 98.2 \text{ min}$$

$$P_{Máx} = 69.7 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 2\text{h}: 07 \text{ min}$$



Reação nº 13 - Ensaio M

Data: 12/05/2016

Formulação CP/OP/KOH (m/v/% m/m): 25/75/10**Quantidades:**

$$M_{CP} \text{ (g)} = 25.0016$$

$$M_{KOH} \text{ (g)} = 2.5028$$

$$V_{OP} \text{ (ml)} = 75$$

Temperaturas (°C):

$$\text{Set Point} = 135$$

$$M_{\text{áx}} = 196$$

$$P_{M_{\text{áx}}} \text{ (bar)} = 13.8$$

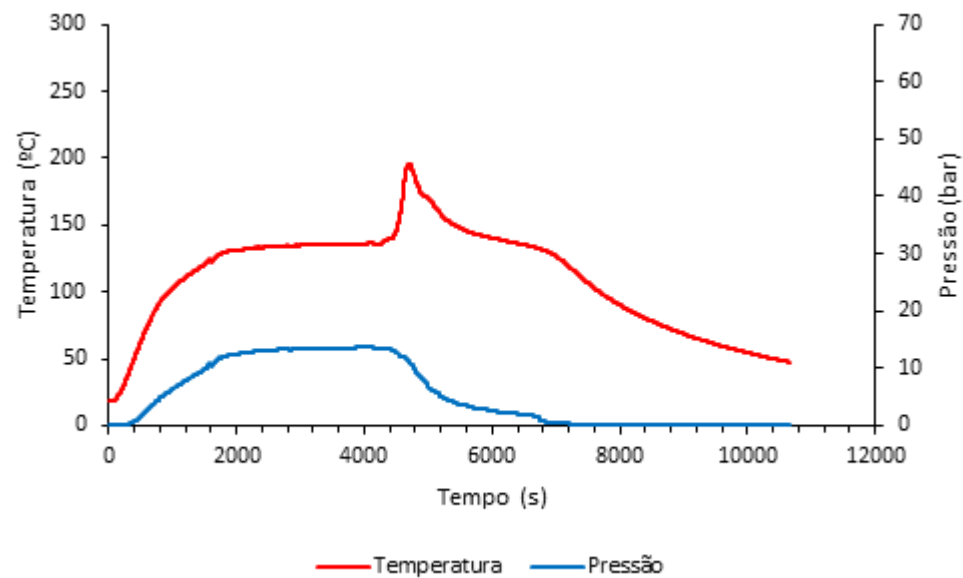
Tempos para:

$$\text{Set Point} = 50 \text{ min}$$

$$T_{M_{\text{áx}}} = 78.2 \text{ min}$$

$$P_{M_{\text{áx}}} = 66.1 \text{ min}$$

$$\text{Reação Total} = 1\text{h}: 49 \text{ min}$$



Anexo 4

XXIII TECNICELPA International Conference
12-14 October 2016 - Porto, Portugal

VALORISATION OF BRAZILIAN PINE-FRUIT SHELL RESIDUE (*ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*) IN THE PRODUCTION OF BIOPOLYOLS

Stephany C. de Rezende^{1,2}, João A. Pinto¹, Fernanda V. Leimann², Maria F. Barreiro^{1*}

¹ LSRE-LCM Associate Laboratory, Polytechnic Institute of Bragança, Campus Santa Apolónia Ap. 1134, 5301-857 Bragança, Portugal, *barreiro@ipb.pt, Phone/Fax: +351 273303089/+351 273313051

² Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA), Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Campus Campo Mourão, Via Rosalina Maria Dos Santos, 1233. CEP 87301-899. Caixa Postal: 271, Campo Mourão - PR - Brasil

The valorisation of agro-forestry residues, namely the ones which do not have commercial value, have attracted the interest of academia and industrials contributing to generate new alternatives in the field of chemicals and materials. The purpose is not only promoting their reuse to generate value-added products, but also highlight the production of bio-based products from renewable resources. *Araucaria angustifolia* is a coniferous tree native of South America, found in the South and Southwest of Brazil, part of a whole vegetation of the Atlantic Forest. The Brazilian pine-fruit shell (PFS) is an attractive lignocellulosic residue with potential to be used as a raw material to produce polymeric materials. In this context, this work comprises the characterization of PFS and their use to produce polyols through oxypropylation.

The oxypropylation reaction was carried out in bulk in a pressure reactor using a set-point temperature of 160 °C. Three series were chosen (PFS/propylene oxide (PO) (w/v, g/ml) of 30/70, 20/80 and 10/90) using four levels of catalyst content (5, 10, 15 and 20%, (w/w, PFS based)). Maximum pressure and temperature, and total reaction time (time to achieve a relative pressure of zero) were registered. The obtained polyols were characterized in what concerns unreacted biomass (UR), homopolymer content (content of PO oligomers resulting from the secondary homopolymerization reaction), hydroxyl number (IOH) and viscosity (μ , 20°C).

Oxypropylation occurred at moderate conditions of temperature, pressure and time giving rise to liquid polyols with a homopolymer content ranging from 4-65%, a hydroxyl number between 257-605 mg KOH/g and very high viscosities for the series 30/70 (>500 Pa.s, 20°C). For the series 10/90 a maximum in homopolymer content was achieved (64.5%). For the series 30/70 a slight decrease of the homopolymer content was observed as the catalyst content increases. In a general way, IOH increased with the increase of catalyst content, apart from the series 20/80 where the IOH reach the maximum with 10% of catalyst (605.4 mgKOH/g). For the same catalyst content, viscosity increases with the increase of PFS/PO ratio.

The unreacted PFS residues varied between 3.6 and 77.4% of the original used biomass. The series 30/70 was the one that presented the higher amount of unreacted PFS (34.9-77.4 %) independently of the used catalyst amount.

In a general way it was observed that low PFS/PO ratios (i.e. 10/90) give rise to polyols with low unreacted PFS residue, low viscosity (due to a high homopolymer content), and the lowest IOH number (256.6 mgKOH/g). The polyols based on the PFS/PO ratio of 30/70 presented high unreacted PFS residues (34.9-77.4% (w/w)), low homopolymer content (4.4-12.1% (w/w)), high IOH number (the highest value correspond to the formulation 30/70/20, 605.4 mg KOH/g) and high viscosity (>500 Pa.s, 20°C).

To the best of our knowledge no other works concerning Brazilian pine-fruit shell oxypropylation are available in the literature. In this context, the results presented here pointed out for the viability of using this agro-forestry residue to produce bio-based polyols.

Keywords: Agro-forestry residues, Brazilian pine-fruit shell (PFS), oxypropylation, polyols.

De: **XXIII Tecnicelpa 2016** 23.tecnicepa.2016@tecnicepa.com 
 Assunto: Notification for Poster T032 , referring abstract submitted for XXIII TECNICELPA International Forest, Pulp and Paper Conference 2016 
 Data: 6 de maio de 2016, 11:27
 Para: barreiro@ipb.pt

Dear corresponding author **Barreiro, Maria Filomena**

Title: **VALORISATION OF BRAZILIAN PINE-FRUIT SHELL RESIDUE (ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA) IN THE PRODUCTION OF BIOPOLYOLS**
 Registration Number: **T032RV1**

Decision: **ACCEPTED**
 Form of Presentation: **POSTER**

Following the evaluation process of the Scientific Committee for the **XXIII TECNICELPA-International Forest, Pulp and Paper Conference 2016**, we are pleased to inform you that your abstract has been **accepted** for a **Poster presentation**. The guidelines for your poster will be announced more closely to the conference date (already available in <http://www.tecnicepa.com/encontros2.php?identif=5&sec=part3d&lang=UK>).

Please **submit online by 30 June, 2016 the full manuscript of your work** following the guidelines available in <http://www.tecnicepa.com/encontros2.php?identif=5&sec=part3c&lang=UK>. Only Abstracts and Full Manuscripts following the guidelines, and received until 30 June 2016, will be published in the **Conference Abstracts Book** and **digital support**, respectively.

Your work registration number above referred, should be indicated in all contacts with the secretariat. With the submission, the copyright of the abstract is transferred to the XXIII TECNICELPA- International Forest, Pulp and Paper Conference 2016.

We also kindly ask you to indicate which co-authors will participate in the Conference. **At least one of the authors must be registered** and the payment made by **30 June, 2016** for the work to be included in the Conference Abstracts Book and Digital support.

Once again we thank your contribution to the technical and scientific enrichment of this conference.

Looking forward to welcome you at Oporto, in 12-14 October,
 Sincerely yours,

The Secretariat
(Dulce Faria)



TECNICELPA
 Assoc. Port.Técnicos Ind. Celulose e Papel
 R.Amorim Rosa, 38-1ºDt; 2300-450 Tomar - PORTUGAL
 Telf.e Fax: +351 249 324 858; Telem.: +351 919 373 636
 E-mail: 23.tecnicepa.2016@tecnicepa.com
 Site: www.tecnicepa.com/tecnicepaconference2016/