



**DIANESSA DANIELLI**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS  
FENÓLICAS À BASE DE LIGNINA *Kraft* E TANINOS DE  
*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville**

**LAVRAS – MG  
2023**

**DIANESSA DANIELLI**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS FENÓLICAS À BASE DE  
LIGNINA *Kraft* E TANINOS DE *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Ciência e tecnologia da madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Fábio Akira Mori  
Orientador

**LAVRAS - MG  
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Danielli, Dianessa.

Produção e caracterização de espumas fenólicas à base de  
lignina *kraft* e taninos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.)  
Coville / Dianessa Danielli. - 2023.

98 p.

Orientador(a): Fábio Akira Mori.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.  
Bibliografia.

1. Espumas fenólicas. 2. Lignina kraft. 3. Taninos. I. Mori,  
Fábio Akira. II. Título.

**DIANESSA DANIELLI**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS FENÓLICAS À BASE DE  
LIGNINA *Kraft* E TANINOS DE *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF PHENOLIC FOAMS BASED ON  
*Kraft* LIGNIN AND TANNINS FROM *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Ciência e tecnologia da madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 19 de abril de 2023.

Dr. José Benedito Guimarães Junior	UFLA
Dra. Caroline Junqueira Sartori	IFMG
Dra. Polliana D'Angelo Rios	UDESC
Dr. Thiago de Paula Protásio	UFRA

Prof. Dr. Fábio Akira Mori  
Orientador

**LAVRAS - MG  
2023**

## AGRADECIMENTOS

Após tantos obstáculos enfrentados ao longo desta caminhada, finalmente realizo mais uma conquista! Gostaria de expressar meu sincero reconhecimento a todos que estiveram ao meu lado durante esse percurso desafiador.

Agradeço a Deus por ter me dado força, fé, coragem, paciência para superar todos os desafios. Sua presença constante e seu amparo foram fundamentais em todos os momentos.

À minha amada família, em especial à minha mãe Edi, minha irmã Drigiane, meu cunhado Cleiton e minha sobrinha Alice que é nossa força diária, expresso minha imensa gratidão. Seu apoio incondicional, compreensão e sacrifícios foram alicerces indispensáveis para a minha determinação em alcançar meus objetivos. Vocês foram minha fonte de inspiração e força diária, e sou imensamente grata por terem caminhado ao meu lado.

Gostaria de dedicar um agradecimento especial ao meu amado pai, Vilmo Danielli, que infelizmente nos deixou durante o curso dessa jornada. Seu apoio inabalável, encorajamento constante e exemplo de trabalho árduo foram fundamentais para minha trajetória acadêmica. Suas palavras de sabedoria e amor incondicional sempre me inspiraram a superar desafios e a persistir mesmo nas circunstâncias mais difíceis. Sei que ele teria ficado extremamente orgulhoso de mim por concluir esta tese, e sinto sua presença e influência ao longo de todo o processo. Sua memória e legado continuarão a me motivar em minha jornada futura.

Aos meus queridos avós, Ernesto (em memória) e Irene, expresso minha profunda gratidão. Durante toda a minha existência, vocês foram exemplos de sabedoria, generosidade e amor. Agradeço por terem me ensinado as práticas do bom viver e por terem dedicado seu tempo e cuidado em minha jornada. Embora meu avô Ernesto também tenha nos deixado durante este período, suas memórias e influência continuarão vivas em meu coração. Sou imensamente grata por ter tido a bênção de tê-los como meus avós.

Desejo manifestar meu agradecimento ao meu orientador, Fábio Akira Mori, por sua dedicação incansável e orientação sábia ao longo de todo o processo. Serei eternamente grata principalmente pela sua paciência e compressão, sem isso certamente não teria concluído. Suas sugestões e conselhos sempre me levaram a refletir de maneiras que ampliaram minha compreensão e melhoraram a qualidade do meu trabalho. Gratidão pelo seu incentivo e por compartilhar seu profundo conhecimento comigo.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira – PGCTM/UFLA agradeço a oportunidade concedida. Aos

professores e técnicos, agradeço por todo o apoio, orientação e conhecimento que generosamente compartilharam comigo ao longo desta jornada de pesquisa e redação da minha tese.

Não posso deixar de mencionar meus colegas e amigos, cujo apoio e encorajamento foram essenciais durante toda a minha jornada. Agradeço especialmente à Marina Rates e à Heloíse Sá por terem sido minha família durante o período que estive em Lavras. Obrigada por tantos momentos compartilhados, sinto saudade!

A todos os amigos do laboratório de Anatomia da Madeira e Núcleo de Estudos em Anatomia e Produtos Químicos da Madeira (NEAPQuiM) meu profundo agradecimento. Vocês foram fundamentais em minha trajetória, sempre prontos a ajudar, compartilhar ensinamentos e me incentivar no trabalho. Os eventos do laboratório, os cafés compartilhados e as confraternizações foram momentos preciosos. Sem a presença de vocês, com certeza tudo se tornaria mais difícil. Vou sentir muita falta de cada um!

Agradeço ao órgão de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de estudo concedida e pelo apoio financeiro fornecido para realização deste trabalho.

Por fim, gostaria de estender meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão desta tese. Cada palavra de encorajamento, gesto de apoio e conhecimento compartilhado deixaram uma marca indelével em minha jornada acadêmica. Sou verdadeiramente grata pela presença e contribuição de cada um de vocês.

*"O sucesso é a soma de pequenos esforços repetidos dia após dia, com o apoio daqueles que acreditam em nós." (Robert Collier)*

## RESUMO

As espumas poliméricas são materiais porosos que podem ser produzidos com uma ampla gama de propriedades para diferentes aplicações. No entanto, as principais matérias-primas utilizadas para a produção dessas espumas, fenol e formaldeído, são obtidas a partir de fontes petroquímicas, gerando impactos ambientais e à saúde humana. Nos últimos anos vem crescendo a busca por alternativas sustentáveis para a substituição total ou parcial de produtos sintéticos derivados do petróleo por novos produtos feitos a partir de recursos renováveis, como é o caso das espumas à base de polifenóis como a lignina *kraft* e os taninos. A lignina, amplamente produzida nas indústrias de celulose e papel, está sendo alvo de estudos para aprimorar seu desempenho e desenvolver novos produtos com características superiores, aumentando seu valor agregado. Além disso, os taninos, compostos fenólicos solúveis em água, também possuem potencial para substituir o fenol na fabricação de espumas. Esses taninos podem ser encontrados em diversas fontes, como frutas, madeiras, sementes e, principalmente, nas cascas de árvores. O trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar diferentes formulações de espumas fenólicas utilizando a lignina *kraft* de *Eucalyptus* sp. e taninos extraídos das cascas de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (Barbatimão). Além disso, avaliou-se o efeito da incorporação de glicerina como aditivo e nanofibrilas de celulose como reforço nas diferentes formulações, analisando as propriedades químicas, físicas, mecânicas, morfologia e capacidade de resistência ao fogo. Os resultados mostram que as espumas produzidas apresentaram baixas densidades e pelas imagens obtidas do MEV observou-se morfologia celular irregular, com células abertas e fechadas, sendo que o tratamento que utilizou em sua formulação lignina, taninos, glicerina e nanofibrilas de celulose mostrou maior resistência mecânica à compressão (0,12 MPa). A absorção de água foi alta, o que pode ser positivo para uso em espumas florais e como eliminador de metais pesados em água poluída. Os resultados da TGA mostraram que próximo a temperatura 450/500 °C é onde ocorre o ponto de carbonização das espumas, na análise de FTIR os componentes que sobressaíram foram a lignina *kraft* e taninos, mostrando que a presença ou ausência dos demais componentes da formulação provavelmente não alterou a capacidade/funcionalidade das espumas. Na análise a resistência ao fogo as espumas produzidas apresentaram comportamento autoextinguível e não propagaram fogo, tornando-se alternativas interessantes como isolantes. Com base nos resultados, conclui-se que a lignina *kraft* e os taninos da espécie *Stryphnodendron adstringens* podem ser utilizados como fontes fenólicas na produção de espumas, apresentando características promissoras. Além disso, as propriedades das espumas podem ser ajustadas de acordo com a aplicação desejada, tornando-as uma alternativa natural às espumas sintéticas derivadas do petróleo, uma vez que a fonte fenólica lignina e taninos são abundantes e renováveis.

**Palavras-chaves:** Glicerina. Aditivo. Carga de reforço. Barbatimão. Nanofibrila de celulose.



## ABSTRACT

Polymer foams are porous materials that can be produced with a wide range of properties for different applications. However, the main raw materials used to produce these foams, phenol and formaldehyde, are obtained from petrochemical sources, generating environmental and human health impacts. In recent years there has been a growing search for sustainable alternatives for the total or partial replacement of petroleum-based synthetic products with new products made from renewable resources, as is the case with polyphenol-based foams such as kraft lignin and tannins. Lignin, widely produced in the pulp and paper industries, is being the target of studies to improve its performance and develop new products with superior characteristics, increasing its added value. In addition, tannins, water-soluble phenolic compounds, also have the potential to replace phenol in the manufacture of foams. These tannins can be found in a variety of sources, such as fruit, wood, seeds, and especially tree bark. The objective of this work was to prepare and characterize different formulations of phenolic foams using the kraft lignin from *Eucalyptus* sp. and tannins extracted from the bark of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (Barbatimão). In addition, the effect of incorporating glycerin as an additive and cellulose nanofibrils as reinforcement in the different formulations was evaluated, analyzing the chemical, physical, mechanical properties, morphology, and fire resistance capacity. The results show that the foams produced had low densities and the SEM images show irregular cell morphology, with open and closed cells. The treatment that used lignin, tannins, glycerin, and cellulose nanofibrils in its formulation showed higher mechanical compressive strength (0.12 MPa). The water absorption was high, which can be positive for use in floral foams and as a heavy metal eliminator in polluted water. The TGA results showed that near the temperature 450/500 °C is where the carbonization point of the foams occurs, in the FTIR analysis the components that stood out were the kraft lignin and tannins, showing that the presence or absence of the other components of the formulation probably did not change the capacity/functionality of the foams. In the fire resistance analysis, the foams produced presented self-extinguishing behavior and did not propagate fire, becoming interesting alternatives as insulators. Based on the results, it is concluded that kraft lignin and tannins from the species *Stryphnodendron astringens* can be used as phenolic sources in the production of foams, showing promising characteristics. Furthermore, the properties of the foams can be adjusted according to the desired application, making them a natural alternative to petroleum-derived synthetic foams, since the phenolic source lignin and tannins are abundant and renewable.

**Keywords:** Glycerin. Additive. Reinforcement load. Barbatimão. Cellulose nanofibril.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparação entre os diferentes tipos de nanoestrutura de celulose.....	22
Figura 2 - Estrutura da molécula de lignina. ....	29
Figura 3 - Estrutura base das unidades flavonoides precursores dos taninos condensados. ....	35
Figura 4 - Mapa da área de distribuição do gênero <i>Stryphnodendron</i> . ....	37
Figura 5 - Imagens da árvore, folhas, flores e tronco de <i>Stryphnodendron adstringens</i> .....	37
Figura 6 - Lignina <i>Kraft</i> . ....	40
Figura 7 - Taninos de <i>Stryphnodendron adstringens</i> . ....	41
Figura 8 - Nanofibrilas de celulose.....	42
Figura 9 - Analisador de ângulo de contato líquido-sólido. ....	48
Figura 10 - Mecanismo qualitativo do processo de formação de espuma.....	52
Figura 11 - Imagens das espumas após cura com casca externa. ....	53
Figura 12 - Aspecto visual da parte interna da espuma e imagens das espumas fenólicas capturadas por microscopia eletrônica de varredura. ....	54
Figura 13 - Curvas de tensão-deformação das espumas fenólicas produzidas (Continua). ....	59
Figura 14 - Valores médios de perda de massa obtidos pelo teste de friabilidade.....	64
Figura 15 - Gráfico de absorção de água das espumas em função do tempo de imersão.....	66
Figura 16 - Gota de água depositadas sobre a superfície da espuma à base de Lignina <i>kraft</i> e taninos de <i>Stryphnodendron adstringens</i> . ....	68
Figura 17 - Espectros FTIR dos tratamentos produzidos das espumas fenólicas (A) e espectros FTIR dos componentes lignina <i>kraft</i> e taninos (B). ....	70
Figura 18 - Gráfico TGA (A) e derivadas correspondentes (B) das espumas fenólicas produzidas e componentes lignina <i>kraft</i> e taninos.....	73
Figura 19 - Análise PCA das propriedades físicas, químicas e mecânicas usadas para caracterização das espumas fenólicas produzidas. ....	76
Figura 20 - Correlação de Pearson entre as propriedades físicas, químicas e mecânicas usadas para caracterização das espumas fenólicas produzidas. ....	77
Figura 21 - Análise HCA para os testes realizados nas espumas fenólicas.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação das espumas produzidas. ....	44
Tabela 2 - Dimensões dos corpos de prova para cada ensaio, segundo normatização.....	45
Tabela 3 - Valores médios de pH, índice de Stiasny e taninos condensados da lignina <i>kraft</i> e taninos de <i>Stryphnodendron adstringens</i> . ....	50
Tabela 4 - Valores médios do diâmetro das células referente as diferentes formulações. ....	55
Tabela 5 - Valores médios da densidade aparente e real das espumas dos diferentes tratamentos. ....	57
Tabela 6 - Valores médios resistência à compressão a 10% de deformação e Módulo de elasticidade. ....	61
Tabela 7 - Ângulo de contato das espumas à base de Lignina <i>kraft</i> e taninos de <i>Stryphnodendron adstringens</i> .....	67
Tabela 8 - Valor de perda de massa e tempo de extinção obtidos no teste de resistência ao fogo.....	69
Tabela 9 - Atribuições das bandas obtidas a partir do espectro FTIR.....	71
Tabela 10 - Valores de autovetores dos componentes principais.....	75

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivos Gerais .....	16
2.2	Objetivos específicos.....	16
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1	Espumas poliméricas fenólicas.....	17
3.1.1	<i>Conceito, produção e principais aplicações</i> .....	17
3.2	Cargas de reforço e aditivos para melhorar as propriedades das espumas.....	21
3.2.1	<i>Cargas de reforços</i> .....	21
3.2.2	<i>Aditivos</i> .....	23
3.3	Classificação das espumas com base no processo de formação.....	24
3.3.1	<i>Espumas formadas por reação química exotérmica</i> .....	24
3.3.2	<i>Espumas alcalinas formadas por aplicação de calor externo</i> .....	25
3.3.3	<i>Espumas formadas pela combinação de processos químicos/mecânicos</i> .....	25
3.3.4	<i>Espumas de monólito à base de taninos</i> .....	25
3.4	Propriedades das espumas .....	26
3.5	Lignina <i>Kraft</i> .....	28
3.6	Mercado brasileiro de celulose .....	30
3.7	Processo Kraft .....	31
3.8	Utilização de lignina na produção de espumas fenólicas .....	33
3.9	Taninos – Conceito e aplicação .....	34
3.10	Espécie vegetal – <i>Stryphnodendron adstringens</i> (Mart.) Coville .....	36
3.11	Utilização de taninos na produção de espumas fenólicas.....	38
4.	MATERIAL E MÉTODOS.....	39
4.1	Obtenção e preparo da lignina <i>kraft</i> .....	39
4.2	Obtenção e preparo do material para extração dos taninos .....	40

4.3	Extração dos taninos .....	40
4.4	Obtenção das nanofibrilas de celulose.....	41
4.5	Caracterização da lignina <i>kraft</i> e dos taninos .....	42
4.6	Formulação e preparação das espumas.....	43
4.7	Caracterização das espumas .....	44
4.7.1	<i>Confecção dos corpos de prova</i> .....	44
4.7.2	<i>Morfologia das espumas</i> .....	45
4.7.3	<i>Densidade Aparente</i> .....	46
4.7.4	<i>Densidade Real</i> .....	46
4.7.5	<i>Porosidade</i> .....	46
4.7.6	<i>Resistencia mecânica à compressão</i> .....	47
4.7.7	<i>Friabilidade</i> .....	47
4.7.8	<i>Absorção de água</i> .....	47
4.7.9	<i>Ângulo de contato</i> .....	48
4.7.10	<i>Exposição direta à chama</i> .....	48
4.7.11	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	49
4.7.12	<i>Análise termogravimétrica (TG)</i> .....	49
5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	49
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
6.1	Caracterização da lignina <i>kraft</i> e taninos.....	50
6.2	Formação das espumas e análise dos aspectos visuais .....	51
6.3	Caracterização das espumas fenólicas .....	53
6.3.1	<i>Morfologia das espumas</i> .....	53
6.3.2	<i>Densidade aparente e densidade real e porosidade</i> .....	56
6.3.3	<i>Resistência mecânica à compressão</i> .....	58
6.3.4	<i>Friabilidade</i> .....	63
6.3.5	<i>Absorção de água</i> .....	65

6.3.6	<i>Ângulo de contato</i> .....	67
6.3.7	<i>Exposição direta à chama</i> .....	68
6.3.8	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	70
6.3.9	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	73
7.	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) .....	75
8.	CORRELAÇÃO DE PEARSON .....	76
9.	ANÁLISE DE AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO (HCA) .....	78
10.	CONCLUSÃO .....	79
11.	RECOMENDAÇÕES .....	81
	REFERÊNCIAS .....	82

## 1. INTRODUÇÃO

Espumas poliméricas ou polímeros celulares são materiais porosos, que podem ser produzidos com uma vasta gama de propriedades para diferentes aplicações, englobando os mais diversificados setores, como automobilístico, embalagens, esportes, vestuário, limpeza e construção civil. As principais propriedades associadas às espumas poliméricas são a baixa densidade em relação ao polímero de base original, boas propriedades de isolamento térmico/acústico e alta resistência contra impactos, e em determinadas situações a capacidade de absorver e reter líquidos no interior de sua estrutura celular (ZIMMERMANN, 2016).

As espumas fenólicas são produzidas principalmente a partir de fenol e formaldeído, duas matérias-primas derivadas de fontes petroquímicas que geram impactos ambientais e à saúde humana. Com a perspectiva de aumento de custo e escassez futura de produtos petroquímicos, há uma crescente busca por soluções sustentáveis que substituam os materiais sintéticos por novos materiais provenientes de recursos renováveis. Esses materiais devem ser naturalmente eficazes, economicamente viáveis e ecologicamente sustentáveis.

Com isso, novos produtos sustentáveis e com propriedades equivalentes as espumas convencionais estão sendo desenvolvidos e aperfeiçoados, como é o caso das espumas rígidas à base de polifenóis como a lignina e os taninos, como os estudos conduzidos por Varila et al. (2020), Issaoui et al. (2021), Sarika et al. (2021), Chen et al. (2022) e Fagbemigun e Mai (2022).

A lignina é considerada um subproduto das indústrias de celulose e papel, sendo que a produção de celulose vem crescendo cada vez mais, e com isso, também, o aumento da quantidade de licor negro e, conseqüentemente, de lignina que está presente neste licor. Na maioria das vezes é utilizado para geração de energia através da queima na própria empresa (LUONG et al. 2012). Uma das alternativas promissoras para a revalorização da lignina seria a sua utilização na síntese de novos materiais poliméricos. Conforme Forss et al. (1979), a estrutura química da lignina é semelhante à do fenol, o que a torna uma possível substituta aos polióis à base de petróleo e de grande potencial para uso em diversos produtos.

Outro produto com potencial de uso são os taninos, que por sua vez, são definidos como compostos fenólicos solúveis em água que existem em frutas, madeiras, sementes, mas principalmente nas cascas de árvores (TONDI et al., 2009). A espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville, chamada popularmente de Barbatimão é conhecida pela grande quantidade de taninos, podendo chegar a apresentar 30% em relação a massa seca da composição de suas cascas (MORI et al., 2003). Os taninos têm teor de fenol relativamente

alto devido às unidades de ácido gálico ou elágico (SALMINEN, 2017; KILKOWSKI e GROSS, 1999; GROSS, 1999; BARBEHENN et al. 2006). Dessa forma, assim como a lignina, os taninos podem ser potenciais substitutos ao fenol na produção de espumas.

As espumas fenólicas à base de taninos e lignina podem apresentar boa resistência química ao fogo, caráter auto-extinguível e baixa emissão de fumaça e gases nocivos, mas por outro lado, apresentam baixa durabilidade mecânica, com características friáveis e apresentam comportamento frágil (TONDI et al., 2009; SAZ-OROZCO et al., 2015a; LI et al., 2017; LI et al., 2019).

Algumas propriedades das espumas podem ser melhoradas usando reforços ou cargas de base biológica, fibras de celulose, linho, bagaço de cana-de-açúcar, e aditivos (surfactantes, corantes e pigmentos, retardantes de chama e desmoldantes) (VILAR, 2002; MACEDO et al., 2017; TONDI; PETUTSCHNIGG, 2016; LI et al., 2019).

Aditivos podem ser utilizados como extensores de cadeia na formulação das espumas fenólicas, melhorando a rigidez e flexibilidade (KAIRYTE e VEJELIS, 2015). Esses compostos de baixa massa molar, como o glicol etilênico, glicerina, butanodiol e trimetilpropano (VILAR, 2002), atuam como extensores da rede polimérica, aumentando o tamanho e a rigidez das cadeias poliméricas.

Além disso, as fibras de celulose têm sido alvo de crescente interesse no meio acadêmico e industrial como elementos de reforços em compósitos poliméricos, em função de sua multifuncionalidade e possibilidade de modificações, como, por exemplo, a modificação física na estrutura da celulose que vai gerar o aumento da rugosidade superficial e a diminuição do tamanho da fibra, que podem chegar até níveis nanométricos. Diminuindo o diâmetro da fibra de celulose, aumenta-se sua razão de aspecto, o que gera uma maior área de contato entre as fibras e a matriz polimérica no compósito. Isso faz da fibra de celulose um elemento de reforço e modificador da estrutura celular da espuma, promovendo maior interação entre os componentes (ZIMMERMANN, 2016).

Levando-se em conta as possibilidades de usos da lignina e dos taninos para a produção de espumas fenólicas com características desejáveis, torna-se necessário o estudo que avalie a eficácia do emprego destes polifenóis em novas formulações e processos de produção destas espumas, com adição ou não de substâncias aditivas e/ou reforços visando potencializar suas propriedades.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivos produzir, caracterizar e avaliar espumas fenólicas baseadas principalmente em matéria-prima proveniente de fontes naturais, como a lignina *Kraft* de *Eucalyptus* sp. e taninos extraídos das cascas da espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (Barbatimão).

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar os compostos lignina *kraft* de análises de pH, FTIR e TG e os taninos a partir de análises de pH, Índice de Stiasny, taninos condensados, FTIR e TG.
- Definir formulações para produção de espuma fenólica com diferentes quantidades de lignina *kraft* e taninos de Barbatimão.
- Incorporar glicerina como aditivo e nanofibrilas de celulose como carga de reforço nas diferentes formulações das espumas produzidas.
- Caracterizar e avaliar as propriedades químicas, físicas e mecânicas das espumas fenólicas.
- Avaliar a resistência ao fogo das espumas pela análise de exposição à chama.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Espumas poliméricas fenólicas

##### 3.1.1 Conceito, produção e principais aplicações

Espumas poliméricas são estruturas porosas constituídas por células vazias tridimensionais circundada por uma fase condensada. Esses materiais são produzidos a partir da ação de um agente expensor capaz de gerar espaços vazios (células) no polímero, ou, pela incorporação de polímeros que produzem gás em sua reação de polimerização originando uma estrutura porosa (MACHADO, 2016).

Na maioria dos casos, as espumas utilizadas são de poliuretano, poliestireno e outros polímeros plásticos, devido sua versatilidade de aplicações e elevadas propriedades, como a baixa densidade, boa resistência mecânica e facilidade de processamento (LUCKMANN, 2005). Entretanto, espumas de poliuretano, na grande maioria, são materiais sintéticos altamente inflamáveis, que quando expostos ao fogo emitem gases tóxicos, como monóxido de carbono e cianeto de hidrogênio e uma alta emissão de fumaça (CIECIERSKA et al., 2015; SANCHEZ, 2017).

O processo para formação e obtenção das espumas fenólicas consiste basicamente em três fases: mistura, expansão e cura. A mistura é um procedimento em que todos os componentes (lignina e/ou taninos, endurecedor, álcool furfurílico, agente de expansão, aditivos e água) são agitados mecanicamente, ou manualmente, a fim de se obter uma mistura homogênea e viscosa. A fase de expansão inicia-se quando o catalisador (ácido forte) é adicionado a mistura e nesta fase, o álcool furfurílico começa sua autopolimerização e reação com o extrato de tanino, simultaneamente acontece a cura do copolímero, devido a geração de calor da polimerização, evaporando o solvente de baixo ponto de ebulição utilizado como agente de expansão. A última fase é a fase da cura, onde acontece o endurecimento da rede porosa de taninos e/ou lignina/furfuril/endurecedor, estabilizando a espuma em poucos minutos, originando um material poroso e leve (VARILA et al., 2020; TONDI e PIZZI, 2009; TONDI et al., 2009; KOLBITSCH et al., 2012).

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar as propriedades das espumas e otimizar seu processo de produção. Sabendo que as espumas consistem em um equilíbrio entre o endurecimento da resina e gás fluindo, não é possível produzir novos tipos de espumas mudando apenas uma variável da formulação. Tondi e Petutschnigg (2016), considerando que

seria impossível abordar todas as variáveis simultaneamente, classificaram os estudos de otimização de acordo com a formulação principal e as modificações do processo.

- *Endurecedores*: O formaldeído é o endurecedor mais utilizado nas formulações de espumas fenólicas, porém este deve ser evitado por ser classificado como molécula carcinogênica principalmente quando esta espuma for utilizada como material para isolamento de paredes (IARC, 2006). Em substituição ao formaldeído o uso de moléculas difuncionais, como di-aldeídos, que se ligam de forma covalente em duas posições apresenta-se como alternativa mais viável. Lacoste et al. (2013a), desenvolveram espumas utilizando taninos de pinheiro livres de formaldeído, utilizando glicolal e glutaraldeído como substituto, o glicolal não é tóxico e não é volátil, sendo estas as principais vantagens da utilização deste quando comparado ao formaldeído (MATTIODA; MÉTIVIER; GUETTÉ, 1982; AMARAL-LABAT et al. 2008; LEI; PIZZI; DU, 2008).

Segundo Basso et al. (2011), espumas produzidas com glicolal apresentam poros relativamente grandes, porém com características mecânicas e térmicas comparáveis às espumas produzidas com formaldeído. Os mesmos autores testaram outras formas de endurecimento, espumas foram preparadas sem formaldeído, aumentando a quantidade de álcool furfurílico e aplicando fontes externas de energia para facilitar o endurecimento e a expansão, o que resultou em um material com propriedades mecânicas inferiores.

- *Álcool furfurílico*: Este é produzido pela redução catalítica de furfural (NAGARAJA et al. 2003), que é obtido pela hidrólise dos açúcares de diversas culturas agrícolas (AGUILAR et al. 2002). É considerado um agente gerador de calor e representa o “motor” da polimerização da espuma, que é altamente exotérmica, e a energia produzida permite a cura da espuma e a evaporação do agente de expansão (MEIKLEHAM & PIZZI, 1994). O álcool furfurílico sempre foi considerado essencial para a produção e para a estabilidade estrutural das espumas à base de taninos, porém recentemente, um novo conceito vem sendo desenvolvido para a produção de espumas livres de furanos (TONDI; PETUTSCHNIGG, 2016).

- *Agente de expansão*: O éter dietílico é o agente de expansão mais utilizado para formulações de espumas fenólicas. A densidade das espumas é a propriedade que pode ser modificada simplesmente adicionando quantidades diferentes de éter dietílico na formulação. Li et al. (2012a), utilizaram o pentano como agente de expansão por apresentar o mesmo ponto de ebulição que o éter dietílico, 25 e 45 °C, o resultado foi espumas com densidades muito baixas (30 kg.m<sup>-3</sup>), células maiores (700 µm) e conseqüentemente condutividade térmica muito baixa (0,03 W. m<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>). Basso et al. (2013b), em seu trabalho concluíram que

as espumas estáveis de tanino podem ser produzidas sem agente de expansão com a adição de uma pequena quantidade de diisocianato.

Há um crescente interesse em encontrar soluções alternativas para agentes de expansão de espumas poliméricas. Uma possibilidade é utilizar temperaturas mais elevadas e outros agentes, como etanol, acetona e água, que são considerados mais sustentáveis em termos ambientais (TONDI & PETUTSCHNIGG, 2016).

- *Catalisador*: espumas produzidas a partir de fontes fenólicas como taninos e lignina utiliza-se como catalisador um ácido orgânico concentrado forte, que na maioria das vezes é o ácido para-toluenossulfônico. O catalisador é o componente que inicia todo o processo de polimerização dando ignição à expansão da espuma. Outros ácidos inorgânicos fortes também foram testados, como o ácido sulfúrico, que é o principal catalisador de espumas utilizadas para isolamento térmico e o ácido fosfórico, onde resultou em espumas com características inflamáveis (TONDI; PETUTSCHNIGG, 2016). Espumas livres de enxofre foram estudadas por Eckardt et al. (2020), utilizando ácido nítrico como catalisador, as espumas produzidas apresentaram caráter menos furânico, pH menos ácido, e uma maior capacidade de absorção de poluentes catiônicos e aniônicos, mantendo as propriedades físicas das espumas clássicas.

- *Bloco aromático*: é o responsável pela cadeia central da estrutura do biopolímero. Os taninos condensados das cascas de Acácia negra tem sido os principais compostos aromáticos para a preparação de espumas à base de tanino, por apresentarem boa solubilidade em água e moderada taxa de polimerização (TONDI et al., 2013). De Yuso et al. (2014), estudaram vários outros taninos para produção de espumas, sendo que pela semelhança química os taninos de quebracho foi o que apresentou resultados semelhantes aos de espumas de taninos de acácia negra.

Existem várias maneiras para preparar as espumas fenólicas, que podem variar desde a reação química, expandindo com a presença ou não de agente de expansão, gerada por uma reação química exotérmica ou simplesmente pelo aquecimento da mistura, ou expansão por agitação mecânica, bem como sistemas mistos (TONDI; PETUTSCHNIGG, 2016; PIZZI, 2019a).

Nos últimos anos, muitas pesquisas foram realizadas para melhorar as espumas, formulando-as sem formaldeído (BASSO et al., 2011; LI et al., 2015), sem aldeídos, sem solvente orgânico como agente de expansão (BASSO et al., 2013a), sem álcool furfúrico, em meio alcalino (BASSO et al., 2014a), com células abertas e células fechadas, copolimerizando-as com proteínas (LACOSTE et al., 2015a), resinas sintéticas como, resinas fenólicas (LAGEL et al., 2014) e isocianatos (LI et al. 2012a), introduzindo variações em seus

sistemas de preparo (BASSO et al. 2015; BASSO et al. 2013b), melhorando sua resistência à água por enxerto em uma pequena proporção de tanino de longas cadeias hidrofóbicas (RANGEL et al. 2016), e também espumando-as apenas fornecendo calor de fonte externa sem auto expansão, ou mesmo simplesmente espumado por agitação mecânica para uso como espumas projetadas (SANTIAGO et al. 2018a; SANTIAGO et al. 2018b). Além de espumas rígidas, foram desenvolvidas também espumas flexíveis (LI et al. 2012b; DELGADO et al. 2017).

Estudos realizados nas últimas décadas com espumas fenólicas mostram o grande potencial do material comercialmente. A primeira aplicação deste material poroso foi como espuma floral (MEIKLEHAM e PIZZI, 1994), e com o passar do tempo estudos vêm sendo aprimorados e novas aplicações vem surgindo a todo instante, por apresentar propriedades excepcionais ao fogo e baixa emissão de fumaça, baixa condutividade térmica, alta estabilidade térmica em uma ampla faixa de temperaturas e baixo custo e densidade em comparação com outras espumas poliméricas (ASHIDA, 1995; KELLY, 2004). Podendo ser encontradas em produtos de esporte e lazer, em aplicações militares, veículos, aeronaves, móveis, embalagens, entre outros (EAVES, 2004).

Entre as aplicações mais populares estão embalagens de proteção contra impactos (absorção de energia), diminuição do peso das estruturas e do isolamento térmico, absorção sonora no campo da construção civil, sistemas de aquecimento, ventilação e ar-condicionado (GIBSON e ASHBY, 1997; SARIKA et al. 2021).

Apesar das espumas fenólicas apresentarem várias propriedades notáveis, elas também têm algumas desvantagens. Comparadas a outras espumas, elas têm baixa resistência mecânica e são friáveis, além de sofrerem retração ao longo do tempo, o que pode resultar no escape de gases e transferência de calor, afetando negativamente suas propriedades de isolamento. Além disso, a exposição contínua à umidade e à luz solar pode afetar significativamente as propriedades da espuma. Por isso, é crucial proteger áreas isoladas com espuma fenólica da umidade em aplicações de longo prazo (DESAI et al. 2008; SHEN e NUTT, 2003; SARIKA et al. 2021).

Devido aos desafios enfrentados pelas espumas fenólicas, muitos pesquisadores têm se dedicado a estudar a melhoria do desempenho do material polimérico utilizando reforços ou cargas de base biológica, como fibras de celulose, linho, bagaço de cana-de-açúcar e lignina (ABDELMOULEH et al. 2007; ROCHA et al. 2009). Considerando essas opções, busca-se desenvolver espumas fenólicas mais sustentáveis e com melhor desempenho mecânico,

térmico e de isolamento, além de reduzir o impacto ambiental causado pela utilização de materiais petroquímicos.

### **3.2 Cargas de reforço e aditivos para melhorar as propriedades das espumas**

Da mesma forma que são realizadas modificações na formulação e variações no processo de produção das espumas, outra forma de contribuir com a melhoria das propriedades destes materiais é com a incorporação de cargas de reforço e aditivos.

#### *3.2.1 Cargas de reforços*

Cargas de reforço são na sua grande maioria representadas por partículas ou fibras (SILVA, 2014). Alguns autores têm se concentrado em melhorar principalmente as propriedades mecânicas das espumas fenólicas utilizando vários materiais de reforço, podendo ser eles: sulfato de bário, carbonato de cálcio, reagentes químicos de origem não renovável. Nos últimos anos, houve um aumento significativo no interesse em utilizar fibras vegetais e lignina em polímeros como alternativas às cargas inorgânicas, como a fibra de vidro e o carbonato de cálcio. Isso se deve ao seu potencial de substituição, bem como às vantagens associadas a elas, como serem de origem renovável, biodegradáveis, atóxicas, apresentarem baixa densidade e custo em comparação com as fibras inorgânicas (MACEDO et al. 2017; FARUK et al. 2012; ABDELMOULEH, 2002; GOUSSÉ, 2004; KUBOKI, 2009).

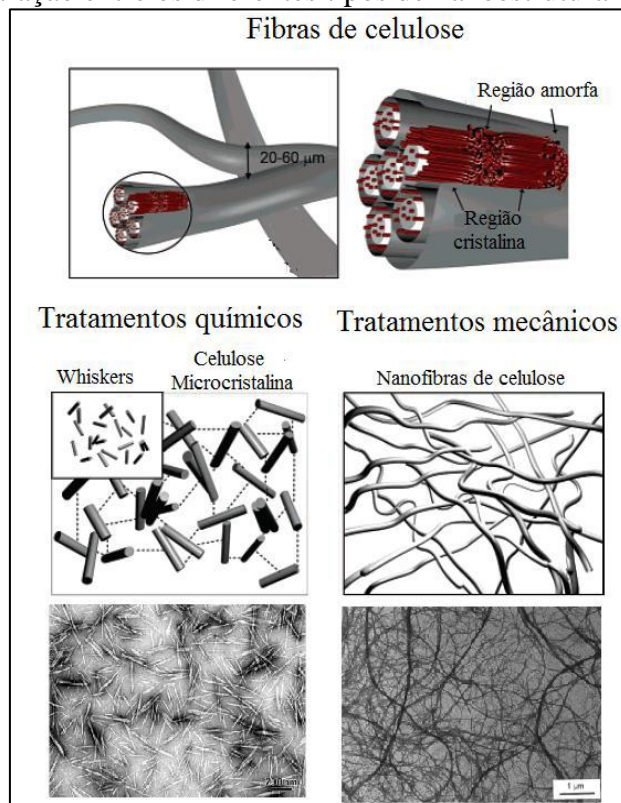
Zimmermann (2016), menciona que a celulose vem sendo cada vez mais utilizada em compósitos poliméricos devido à sua multifuncionalidade e à possibilidade de modificações químicas e físicas em sua estrutura. Uma das formas de modificação física da celulose é através do aumento da rugosidade superficial e/ou da redução do tamanho das fibras. Ao diminuir o diâmetro da fibra, aumenta-se a razão de aspecto da mesma, o que por sua vez pode proporcionar uma área de contato maior no compósito. Essa maior interação entre as fibras de celulose e a matriz polimérica resulta em benefícios para o desempenho mecânico e físico do material compósito.

Os nanomateriais podem atuar em várias áreas, tais como farmacêutica, cosmética, eletrônica, médica e polimérica (PACHECO & JALALI, 2011). Nanotecnologia é a ciência que trabalha com escala chamada de escala nanométrica, onde um nanômetro vale  $1 \times 10^{-9}$  metros, ou um milionésimo de milímetro, esse tamanho é aproximadamente 100 mil vezes menor do que o diâmetro de um fio de cabelo, 30 mil vezes menor do que o diâmetro de um

fio de uma teia de aranha (ABDI..., semana Nacional da Ciência e tecnologia, 2011). Nesta escala devido principalmente aos efeitos quânticos e superficiais, as propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais são significativamente alteradas, os átomos se comportam de maneira diferente, podendo apresentar novas propriedades como, maior resistência ou maior flexibilidade, passar a conduzir calor e eletricidade, ficar mais reativos, mudar de cor e outros diversos fenômenos (MELO & PIMENTA, 2004).

O termo nanofibrilas de celulose geralmente refere-se a materiais celulósicos em que pelo menos uma das dimensões da fibra deve estar na escala nanométrica, podem ser classificadas como a menor parte estrutural da fibra vegetal, compostas por um conjunto de moléculas de celulose com comprimento longo, alta flexibilidade e capacidade de emaranhamento (FIGURA 1). Possuem em geral, diâmetros abaixo de 100 nm, com comprimento variável e intercalação de regiões amorfas e cristalinas. Geralmente são obtidos por processo mecânico com ou sem a combinação de algum processo químico (KHALIL, 2014; SAUNDERS, 2014). Alguns estudos indicam que a incorporação de nanopartículas pode ajudar no controle da estrutura morfológica da espuma e aumentar a densidade de células pela da indução de nucleação (GAO, 2015).

Figura 1 - Comparação entre os diferentes tipos de nanoestrutura de celulose.



Fonte: Dufresne; Cavailé e Vignon, 1996; Paako, 2007; Habibi, 2008.

Del Saz-Orozco et al. (2012), observaram que a incorporação de partículas de madeira e nanopartículas de lignina como reforço reduz a quantidade de agente de expansão necessária para formular o material, sendo que este fato não ocorreu no caso da incorporação de fibras de vidro e aramida em espumas fenólicas. Alguns estudos relataram que a quantidade de agente de expansão teve que ser aumentada quando essas fibras foram incorporadas na formulação de espuma fenólica. A melhora nas propriedades mecânicas obtidas com a adição de nanopartículas de lignina como agente de reforço em espumas fenólicas é semelhante ou superior à melhora apresentada em outras pesquisas, nas quais as espumas fenólicas foram reforçadas com reforços não biodegradáveis, como aramida e fibras de vidro (DESAI et al. 2008).

Espumas fenólicas a base de taninos de *Larix decidua* L. foram preparadas utilizando pó de cortiça de sobreiro como carga de reforço em 0,5, 1,0 e 2% da massa da mistura líquida da espuma. O melhor resultado foi com adição de 1% do pó de cortiça, onde melhorou as propriedades mecânicas de resistência a compressão e reduziu a friabilidade (LI et al. 2019).

### 3.2.2 Aditivos

Aditivos são substâncias utilizadas para aumentar a viscosidade inicial da formulação das espumas fenólicas, maior viscosidade inicial garante a desaceleração no endurecimento e um processo de expansão mais homogêneo (TONDI et al. 2016). Estes aditivos podem ser surfactantes, retardantes de chama, catalisadores e reticuladores de cadeia, como glicerina ou trietanolamina.

A grande maioria das modificações são realizadas para melhorar o desempenho mecânico. Espumas mais resistentes foram obtidas pela adição de aminoésteres hiper-ramificados, e comparando com as espumas sem adição desses compostos químicos, a resistência à compressão aumentou 36,6% (LI et al. 2012b; LI et al. 2013). Os surfactantes são conhecidos por estabilizar a emulsão formada durante a etapa de mistura antes do estágio de formação da espuma por meio de sua adsorção, proporcionando a diminuição da tensão interfacial e impedindo o fenômeno de coalescência (MOUGEL et al. 2019). A adição de surfactante aniônico ajuda a quebrar as gotículas de resina que encapsulam o agente de expansão. Ele, também, atua como um demulsificador que vaporiza suavemente o agente de expansão para fora durante a colisão e combinação da bolha, resultando em uma estrutura de poro de célula aberta interconectada (XU et al. 2014).



Em 2004, Thring e Aharoni desenvolveram espumas de poliuretano utilizando exclusivamente lignina *kraft* como componente. Durante a análise do material produzido, foi observado que este apresentava baixa resistência devido ao baixo peso molecular entre os pontos de reticulação e à natureza aromática das moléculas de lignina *kraft*, o que resultava em uma reduzida mobilidade molecular. Para melhorar a ductilidade das espumas de poliuretano à base de lignina *kraft*, os autores optaram por adicionar o aditivo polietilenoglicol (PEG) como polioliol de segmento macio à formulação.

A glicerina é um extensor de cadeia contendo grupos hidroxila, a adição de glicerina geralmente leva a uma redução na rigidez da espuma, isto é, a ordenação do segmento rígido é perdida, levando ao amolecimento observado da espuma e tornando-a mais flexível do que rígida (KAIRYTE e VEJELIS, 2015).

Espumas rígidas de poliuretano de células altamente fechadas tendem a encolher, para evitar que isto aconteça pode ser utilizado glicerina ou polioliol único a partir de glicerina (XIAOBIN et al. 2008; LUO et al. 2013). Guo et al. (2000), estudaram o efeito da quantidade de glicerina na resistência da espuma à base de óleo de soja e descobriram que quanto maior o teor de glicerina, maior a força obtida. Por outro lado, Kairyte e Vejelis (2015), observaram que espumas que possuem glicerina em sua composição apresentam maior absorção de água.

### **3.3 Classificação das espumas com base no processo de formação**

#### *3.3.1 Espumas formadas por reação química exotérmica*

Espumas expandidas por reação química exotérmicas são características pela presença de um catalisador ácido ou alcali que é o responsável por dar o início da expansão da espuma (PIZZI, 2019a). Um produto químico (álcool furfurílico) é utilizado para fornecer energia ao sistema, este reage com os blocos aromáticos e os demais reagentes aumentando a temperatura rapidamente deixando a mistura cada vez mais viscosa e rígida, devido à formação do polímero. Os agentes de expansão, no início da reação, escapam da mistura com o aumento da temperatura. Porém, a partir de certa viscosidade, os gases misturados ou formados na reação não conseguem mais escapar da mistura reagente, formando, então, as cavidades (JANG; KRAYNIK; KYRIAKIDES, 2008).

### *3.3.2 Espumas alcalinas formadas por aplicação de calor externo*

Espumas fenólicas formadas a partir da aplicação de calor externo foram preparadas em condições alcalinas (BASSO et al. 2014a). Nestas condições o álcool furfurílico é eliminado da formulação, pelo fato que a preparação da espuma não pode depender do calor gerado pela autocondensação do álcool furfurílico, que ocorre apenas em condições fortemente ácidas. Além da retirada do álcool furfurílico é utilizado na formulação um endurecedor de aldeído diferente de formaldeído (para razões ambientais) e a aplicação de calor moderado fazendo com que aconteça a formação de espuma (PIZZI, 2019a).

### *3.3.3 Espumas formadas pela combinação de processos químicos/mecânicos*

A combinação estes dois métodos de expansão, são baseados por expansão mecânica onde utiliza-se um agitador mecânico e pelo método baseado na liberação de água e outros gases durante a condensação do álcool furfurílico, a expansão química. A combinação destes métodos permite superar certas limitações como densidade e propriedades mecânicas encontradas na preparação de espumas com base exclusivamente na expansão mecânica (SANTIAGO et al. 2018b).

### *3.3.4 Espumas de monólito à base de taninos*

O termo monólito é utilizado em vez de espumas neste caso, pois sua estrutura porosa não é desenvolvida por espumação tradicional, espumas do tipo monólito podem ser preparados a partir de blocos aromáticos como os taninos condensados. Os monólitos podem ser obtidos por modelagem de emulsão, ou batendo a emulsão até que fique com aspecto consistente, ou batendo uma fase aquosa de resina na presença de um surfactante, até que uma espuma líquida estável seja obtida (SZCZUREK et al. 2014; CELZARD et al. 2015).

Lacoste et al. (2015a), desenvolveram espumas de monólito à base de albumina/tanino preparadas em condições alcalinas ou ácidas, foram preparados batendo solução aquosa de uma proteína (albumina de ovo) misturada com uma segunda solução aquosa de taninos condensados de flavonóides. Nas formulações de espuma tipo monólito, a proteína tem dupla função: co-reagente e também surfactante. Ressaltando que algumas espumas de monólito à base de albumina podem ser completamente flexíveis sob certas condições.

### 3.4 Propriedades das espumas

As propriedades das espumas poliméricas são, em geral, consequências da natureza do polímero, a caracterização das espumas é fundamental para obter informações importantes sobre a qualidade do material. Para caracterização é fundamental ter resultados de análises físicas, químicas e mecânicas das espumas, sendo densidade, resistência mecânica a compressão e friabilidade algumas delas, podendo variar de acordo com a aplicação desejada.

A partir da análise das dimensões e morfologia das células do material como comprimento, largura, diâmetro no sentido de crescimento e quantidade de células, é possível analisar a influência do agente de expansão e do reagente responsável pela exoterma de reação sobre a formação da espuma (ECKARDT et al. 2020). Através da relação entre o comprimento e largura das células obtemos a ortotropicidade, que indica o quão diferente é a altura em relação à largura, essas informações são responsáveis pelas propriedades térmicas, acústicas e pela absorção e difusão de impactos e a capacidade de absorver líquidos bem como impacta nas propriedades mecânicas finais da espuma.

A morfologia celular, também, tem relação direta quando se trata de condutividade térmica das espumas, sendo que quanto menor as células, menor a condutividade térmica ECKARDT et al. (2020).

Quanto as características de isolamento acústico das espumas fenólicas Pizzi (2019a), diz que quanto mais células abertas na espuma, melhor será sua absorção de som, com amostras mais espessas absorvendo melhor em frequências médias. Espumas tanino-furânicas com células abertas foram preparadas com taninos de cascas de Pinheiro, Acácia negra e Quebracho e apresentaram boas características de absorção de som/isolamento acústico em média e altas frequências (1000 - 4000 Hz), com coeficiente de absorção acústica entre 0,85 e 0,97 (LACOSTE et al. 2015b). De acordo com alguns trabalhos, nesta faixa elas são superiores às espumas de poliuretano, espumas de melamina, fibra de vidro e isolamentos acústicos de lã mineral.

Como a morfologia celular, a densidade aparente também tem relação com as propriedades mecânicas e, juntamente com o polímero que a constitui, são geralmente responsáveis pela rigidez, resistência às altas temperaturas e aos agentes químicos (FROLLINI, 1999). Alguns trabalhos relatam que a força de compressão aumenta de acordo com o aumento densidade, mas nem sempre ocorre dessa forma, uma vez que algumas espumas apresentam características de heterogeneidade elevada (PIZZI, 2019a). Na pesquisa realizada por Eckardt et al. (2020), foi constatado que as espumas produzidas com agente de

expansão alifáticos apresentam valores mais elevados de resistência a compressão independente da densidade.

A durabilidade mecânica de um material é avaliada pelo teste de friabilidade, que consiste na perda de massa do material devido à liberação de partículas causada pelo desgaste. Avaliar a durabilidade mecânica das espumas é muito importante, pois as espumas fenólicas não tratadas são sólidas, mas são materiais friáveis, o que significa que são facilmente desintegrados e produzem pequenos fragmentos, podendo limitar sua aplicação em certas áreas, como por exemplo na utilização em painéis sanduíche, onde uma boa adesão dos materiais é necessária (SAZ-OROZCO et al. 2015a; BASSO, 2013a).

Polímeros absorvem água quando expostos à umidade ou submersos em meio aquoso. O grau de absorção dependerá da polaridade do polímero, da habilidade de desenvolver ligação hidrogênio, do grau de entrecruzamento, dentre outros fatores ligados, por exemplo, ao processamento do material (ALVAREZ; FRAGA; VÁZQUEZ, 2004). A quantidade de líquido que passa através do corpo da espuma durante determinado intervalo de tempo, juntamente a outras informações de caracterização química, são de importância em trabalhos que objetivam utilizar as espumas como alguma espécie de filtro, por exemplo. Segundo Tondi et al. (2009), espumas com baixas densidades, ou seja, com maior porosidade, apresentam permeabilidade superior à de maior densidade (PAEK et al. 2000; BIASETTO et al. 2007; BHATTACHARYA et al. 2002).

Dependendo da intensidade com que ocorra, a absorção de água pode levar a perda de estabilidade dimensional e modificações nas propriedades mecânicas, pois a água pode atuar como agente de plasticização (KUMAR e SIDDARAMAIAH, 2006; LEMAN et al. 2008). No caso de polímeros reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica destas fibras (principalmente consequência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e mesmo na lignina) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado ao polímero isoladamente (KUMAR e SIDDARAMAIAH, 2006; GOUANVÉ et al. 2007).

A avaliação de resistência à chama das espumas é muito importante principalmente se o objetivo é o desenvolvimento de espumas para isolamento térmico, já que espumas à base fenólicas como lignina e taninos geralmente apresentam comportamento de auto extinção de chama após exposição ao fogo (PIZZI, 2019a).

A lignina pode ser utilizada como retardantes de chama pelo fato que sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura, com a decomposição primária ocorrendo entre 200 e 500 °C. Durante este processo ocorre a clivagem dos grupos funcionais

e o rearranjo completo da estrutura principal, levando à formação de resíduos de alto teor de carbono (YANG et al. 2020).

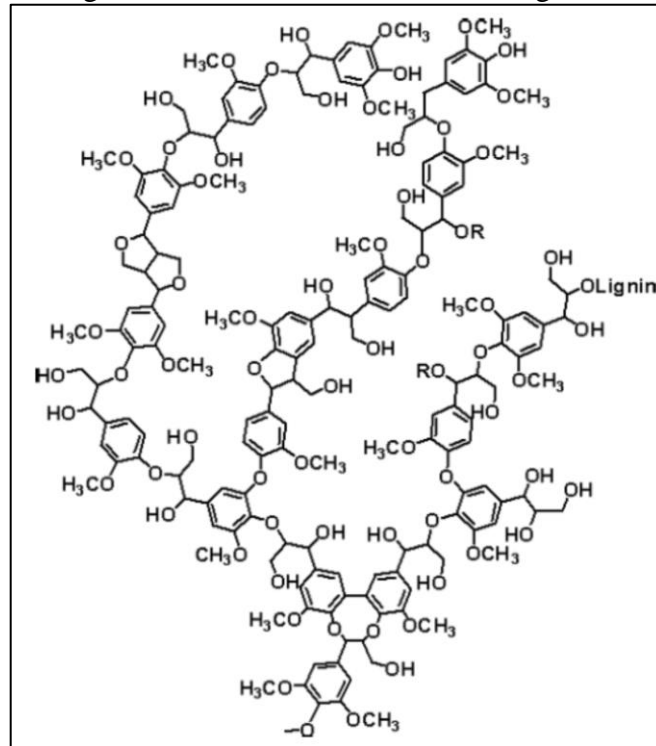
Devido ao elevado número de grupos funcionais reativos na estrutura da lignina, a sua funcionalização química se torna possível (COSTES et al. 2017). A funcionalização da lignina tem por objetivo melhorar a sua capacidade de carbonização como consequência da formação de compostos inorgânicos termicamente estáveis e da formação catalisada da camada carbonosa (YU et al. 2012). Esse fenômeno resulta em uma redução adicional da taxa de liberação de calor, tornando a lignina um substituto potencial para o agente de carbonização em sistemas retardantes de chama. Assim, a lignina pode ser usada tanto como retardante de chama quanto como retardante sinérgico de chama para materiais poliméricos (LAOUTID et al. 2019).

Para os taninos ocorre a decomposição termo-oxidativa e leva à formação de um composto grafitico aromatizado que funciona como uma camada protetiva à superfície, isolando o substrato da ação do fogo. No campo de aditivos para polímeros, de modo geral, a utilização de taninos promove o aumento da capacidade de carbonização, a redução da liberação e, em alguns casos, o tempo de ignição também pode ser aumentado (LAOUTID et al. 2018; HOBBS, 2019).

### **3.5 Lignina *Kraft***

A lignina é uma macromolécula orgânica complexa (FIGURA 2), que varia dependendo da espécie de planta e o processo de isolamento, possui diversos grupos funcionais, cuja função é conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos aos tecidos vegetais, apresenta elevado potencial para ser empregada em diversos setores (FENGEL e WEGENER, 1984; DUVAL e LAWOKO, 2014).

Figura 2 - Estrutura da molécula de lignina.



Fonte: Lignoworks (2017).

Em 2021, a produção de celulose no Brasil aumentou em 7,4%, atingindo um total de 22,5 milhões de toneladas, o que mantém o país como o segundo maior produtor mundial de celulose, de acordo com o relatório IBÁ de 2021. No processo de produção de celulose por meio do método *kraft*, é gerado um resíduo conhecido como licor negro, que pode chegar a 1,7 a 1,8 toneladas em massa seca para cada tonelada de polpa produzida, conforme destacado por Darmawan et al. em 2017. A lignina é um dos principais componentes do licor negro e pode representar cerca de 35% de seu conteúdo total em massa, como apontado por Wallmo et al. em 2017. Isso significa que após a recuperação do licor, é possível obter entre 595 kg e 630 kg de lignina *kraft* para cada tonelada de polpa produzida, conforme indicado por Vaz et al. em 2018.

Para o aproveitamento da lignina gerada no processo de polpação é necessário fazer a sua extração do licor negro, com o objetivo de recuperar os materiais orgânicos a partir dos resíduos produzidos. Pode-se utilizar dois processos diferentes para fazer a recuperação da lignina kraf, a ultrafiltração e a precipitação ácida, sendo a segunda a mais utilizada. Neste processo o gás dióxido de carbono é usado para reduzir o pH do licor de 12 para 10-9 de maneira lenta e controlada, posteriormente com uma solução de ácido sulfúrico, o pH da solução é reduzido ainda mais, a 3 ou menos, após o processo de modificação do pH a lignina

precipitada é lavada várias vezes para obter uma lignina mais pura (LUONG et al. 2012; LEBO, GARGULAK e MCNALLY, 2001).

Para Kouisni et al. (2011), a principal dificuldade na recuperação do licor negro nas indústrias de celulose é o alto custo da caldeira de recuperação, por isso cada vez mais a lignina desperta interesse da sua utilização no desenvolvimento de produtos com maior valor agregado, conseguindo assim o aproveitamento dos resíduos gerados no processo de polpação.

Em contrapartida, o processo de extração da lignina gera um produto que representa uma mistura de frações de lignina de diferentes massas molares e alta polidispersividade, tornando-a estruturalmente complexa e dificultando assim o seu aproveitamento para geração de novos produtos (ABDELWAHAB e NASAR, 2011).

### **3.6 Mercado brasileiro de celulose**

O setor florestal no Brasil tem desempenhado um papel cada vez mais relevante na economia do país, apresentando uma contribuição expressiva como uma alternativa promissora e sustentável. Especificamente, o setor de celulose tem experimentado um notável crescimento, conforme evidenciado no relatório da IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores) de 2022.

O Brasil se destacou como um dos países que mais cresceu em relação a produção de celulose nos últimos anos, o conhecimento na produção junto com a disponibilidade de terras, as favoráveis condições ambientais do país, o baixo custo da mão de obra e as características de produção das empresas brasileiras, como a utilização de biotecnologia e de engenharia genética que colaboram para a produtividade são apontados como importantes determinantes dessa expansão (SPEROTTO, 2014; DEPEC/BRADESCO, 2017).

A indústria de celulose surgiu no Brasil na década de 40, impulsionada pela indústria de papel, antes disso a celulose era importada, e a produção de papel não fazia parte das atividades florestais (HILGEMBERG e BACHA, 2001).

No início da década de 1990, o quadro das indústrias do setor de celulose e papel foi marcado por inovações incrementais em tecnologia, e houve maior concentração do capital setorial por meio de fusões e aquisições. As exportações brasileiras de celulose aumentaram 5,08% ao ano (a.a) (em quantidade) entre os anos de 1986 e 1990, sendo que de 1990 a 2000, houve acréscimo de 9,78% a.a; e no período de 2000 a 2007, o aumento foi de 12,8% a.a (MONTEBELLO e BACHA, 2013).

Em 2016, o Brasil foi o segundo maior produtor global de celulose, ultrapassando Canadá e China, tendo produzido 18,8 milhões de toneladas de celulose (considerando todos os tipos), 69% destinando-se à exportação (IBÁ, 2017b). No ano de 2017 a produção foi de 19,5 milhões de toneladas, exportando 67% (IBÁ, 2018). Já o ano de 2018 o Brasil se tornou o principal exportador de celulose do mundo, exportando 70% das 21,1 milhões de toneladas produzidas, um crescimento de 8,0% frente a 2017 (IBÁ, 2019).

No ano de 2019, o Brasil seguiu como referência mundial na produção de celulose, mantendo-se como segundo maior produtor atingindo 19,7 milhões de toneladas fabricadas, em relação ao ano de 2018 houve um leve recuo (-6,6%). De toda a produção, 75% foram destinadas para exportação, totalizando 14,7 milhões de toneladas (IBÁ, 2020). Em 2020 a produção de celulose no Brasil continuou crescendo, produziu 21,0 milhões de toneladas. De toda a produção, 15,6 milhões de toneladas (75%) foi destinada para exportação (IBÁ, 2021). Em 2021 a produção de celulose cresceu 7,4%, passando de 21,0 milhões de toneladas para 22,5 milhões de toneladas, mantendo a posição de segundo maior produtor do mundo (IBÁ, 2022).

### **3.7 Processo Kraft**

O processo de polpação kraft, desenvolvido por Dahl em 1879, é amplamente empregado para a produção de polpa celulósica no Brasil e no mundo. Ele se baseia na dissolução da lignina, permitindo que as fibras se soltem com o mínimo de degradação dos carboidratos. Esse método oferece vantagens como alta qualidade da polpa, eficiência na recuperação de reagentes químicos e de energia, além da possibilidade de utilizar diferentes tipos de madeira (GOMES, 2009; D'ALMEIDA, 1988).

No entanto, o processo kraft também apresenta desvantagens, como baixo rendimento e ineficiente utilização do álcali. Apenas 30% do álcali empregado no processo são utilizados na degradação e solubilização da lignina, sendo o restante consumido na solubilização de polissacarídeos e neutralização dos ácidos orgânicos formados (GOMIDE, 1980).

Durante a polpação kraft, a madeira em forma de cavacos é tratada em digestores junto com o licor de cozimento, composto principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Esses reagentes atuam como agentes ativos na reação, e uma pequena quantidade de licor negro proveniente da etapa de lavagem também é adicionada (D'ALMEIDA, 1988).



Os íons hidroxila  $\text{OH}^-$ , sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) e bissulfeto ( $\text{HS}^-$ ) são os agentes mais ativos no processo de polpação kraft. Eles reagem com a lignina, quebrando ligações  $\alpha$  aril e  $\beta$  aril éter, formando fenolatos solúveis no licor de cozimento (SJÖSTRÖM, 1992).

A deslignificação da lignina ocorre em três fases principais: fase inicial, fase principal e fase residual. Na fase inicial, que ocorre entre 105 °C e 140 °C, 15 a 25% da lignina é removida pela quebra de ligações  $\alpha$  e  $\beta$ -aril na estrutura fenólica da lignina. Na fase principal, que se inicia em 140 °C e vai até a temperatura máxima de cozimento, 70% da lignina é removida pela clivagem  $\beta$ -aril, tanto em estruturas fenólicas quanto não fenólicas da lignina, ocorrendo também reações de condensação. Na fase residual, cerca de 10-15% da lignina remanescente é lentamente removida por meio de clivagens das ligações C-C e reações de condensação (FOELKEL, 2009; GELLERSTEDT et al., 1992; SIXTA, 2006).

Os extrativos e a lignina são considerados constituintes indesejáveis no processo de produção de celulose química. A determinação desses constituintes pode fornecer estimativas indiretas sobre o rendimento do processo e o consumo de reagentes durante a polpação (BONFATTI JÚNIOR, 2010).

O licor negro, subproduto do processo de polpação, é composto aproximadamente por 60% de matéria orgânica e 40% de matéria inorgânica em base seca. Suas substâncias derivam da madeira e do licor de cozimento, sendo os principais constituintes inorgânicos originários do licor branco e de pequenas quantidades de inorgânicos presentes na madeira (BRANDÃO, 2015; CARREIRO, 2009; MARINS, 2012).

A recuperação do licor negro é uma etapa essencial no processo kraft. Ela começa com a evaporação do licor negro fraco para aumentar seu teor de sólidos e obter o licor negro forte. Em seguida, o licor negro forte é queimado em caldeiras de recuperação, resultando na redução do sulfato de sódio em sulfeto de sódio. O smelt gerado contém sulfeto de sódio e carbonato de sódio, e por meio da adição de cal ocorre a reação de caustificação, convertendo o carbonato de sódio em hidróxido de sódio e fechando o ciclo de recuperação (FIGUEIRÊDO, 2009).

As propriedades físicas do licor negro, como composição química, viscosidade, densidade, elevação do ponto de ebulição, calor específico e tensão superficial, são importantes para compreender seu comportamento nas unidades de recuperação. Essas propriedades dependem da temperatura e da quantidade de sólidos presentes (SENAI-CETCEP, 2007; CARDOSO, 1998 APUD SANTOS, 2007).

### 3.8 Utilização de lignina na produção de espumas fenólicas

Nos últimos anos, o custo crescente e a previsível escassez de produtos petroquímicos têm despertado o interesse na criação de produtos de baixo impacto ambiental e usando produtos naturais de recursos renováveis. Podendo ser espumas derivadas, total ou parcialmente, de matérias-primas renováveis como, lignina, proteínas ou taninos (PIZZI, 2019a).

Pensando que a lignina é uma matéria-prima derivada de fonte renovável e que pode ser utilizada como substituta do fenol em resinas fenólicas, porque em sua estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico (SARKAR e ADHIKARI, 2001; PAIVA e FROLLINI, 2006; DOHERTY et al. 2007; PÉREZ et al. 2009), estudos começaram a serem desenvolvidos utilizando lignina como fonte de fenol na produção de espumas poliméricas fenólicas. A lignina tem sido testada sem modificação, mas trabalhos estão sendo desenvolvidos com modificação da sua estrutura química, para aumentar seus locais reativos potenciais em relação ao formaldeído. Hu et al. (2011), revisou métodos para melhorar a reatividade da lignina em relação ao formaldeído, principalmente incluindo desmetilação, fenolação e metilação.

Tondi & Pizzi (2009), desenvolveram formulações para produção de espumas rígidas à base de tanino de acácia-negra, pinus, quebracho e espumas com adição de lignina hidroximetilada. Os principais resultados obtidos pelos autores foi que a densidade da espuma tem um papel fundamental no comportamento físico de espumas rígidas à base de tanino, é possível a produção de espumas de tanino modificadas com lignina e que as espumas produzidas podem ser utilizadas como uma alternativa natural às espumas sintéticas derivadas do petróleo como florais, eliminadores de metais, retardadores e materiais de isolamento.

Saz-Orozco et al. (2012) e Saz-Orozco et al. (2014), produziram espumas fenólicas reforçadas com partícula de lignina e partículas de madeira, onde concluíram que a incorporação desses reforços resultou em aumento das propriedades mecânicas da espuma fenólica. Além disso, a quantidade de agente de expansão necessária para a formulação do material foi reduzida devido às partículas de lignina e farinha de madeira atuarem como agentes nucleantes.

Tondi et al. (2016), estudaram a influência da quantidade de lignina na formulação e o efeito da temperatura no produto. Como resultados relataram que espumas de lignina podem ser preparadas com densidades entre 185 e 407 kg m<sup>-3</sup>, as propriedades mecânicas, bem como as condutividades térmicas são diretamente proporcionais à densidade, e os resultados obtidos

foram comparáveis aos das espumas de tanino. Os testes de lixiviação revelaram que as espumas de lignina liberaram uma certa quantidade de catalisador nos primeiros minutos de imersão em água. No entanto, o pH desse lixiviado se estabilizou rapidamente, o que sugere que o catalisador pode ser facilmente recuperado.

Merle et al. (2016), avaliaram as propriedades físicas como resistência mecânica e condutividade térmica de espumas à base de lignina de *Pinus pinaster* e três tipos de tanino, sendo eles: tanino condensado extrato comercial de *Acacia mearnsii* (Acácia-negra), taninos hidrolisáveis de carvalho e castanha. Como resultados encontraram que o tanino da *Acacia mearnsii* é o único componente que reage com a hexamina. Os taninos combinados com a lignina produzem espuma e o material obtido não racha após a secagem.

### 3.9 Taninos – Conceito e aplicação

Os taninos são compostos fenólicos naturalmente presentes nas cascas, na fruta, nas folhas e na madeira de várias plantas lenhosas e herbáceas, sendo os responsáveis pelo pigmento avermelhado de algumas plantas e frutos, e pelo gosto adstringente de alguns alimentos (SCHOFIELD et al. 2001). Eles são conhecidos por suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas, tendo como principal finalidade a defesa das plantas contra herbívoros, patógenos ou competidores, sendo que a maior concentração destes compostos é geralmente encontrada nas cascas das árvores (DELGODA e MURRAY, 2017; RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2014; HERGERT, 1962).

Os taninos, podem ser divididos em dois grupos considerando sua estrutura química: os taninos condensados e os taninos hidrolisáveis.

Os taninos condensados, também chamados de proantocianidinas são oligômeros constituídos por unidades repetitivas de flavonóides, com peso molecular variado, em vários graus de condensação, podendo ser flavonóides poliméricos como catequina e galocatequina (PAIVA et al. 2002; MORI et al. 2003).

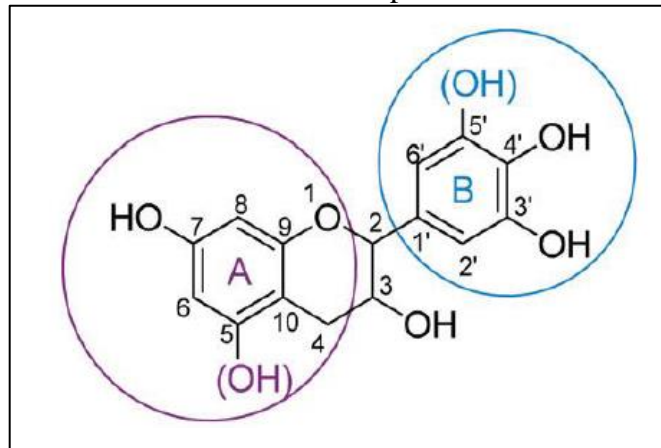
Dos vários tipos de monoflavonoides que ocorrem na natureza, apenas os flavan-3-óis (catequinas) e os flavan-3,4-dióis (leucoantocianidinas) participam na formação dos taninos, já que são os únicos com capacidade de sofrerem reações de polimerização, constituindo-se assim como os precursores dos taninos condensados (PIZZI, 1983). Segundo Barbosa (1990), com exceção dos flava-3-óis e flavan-3,4-dióis, os demais monoflavonoides possuem um grupamento carbonila na posição 4 do anel heterocíclico, o que os impede de participar da

autocondensação e, portanto, de chegar ao dímero e a outros produtos de maior peso molecular.

As unidades monoméricas dos flavonoides (Figura 3) possuem um héteroanel central de éter ligado a dois anéis fenólicos, denominados anel A e anel B, que apresentam diferentes reatividades. O anel A pode ser classificado como resorcinol ou floroglucinol, enquanto o anel B pode ser do tipo catecol ou pirogalol (JORGE et al., 2001; ARBENZ & AVÉROUS, 2015; SANTIAGO et al., 2020).

Os flavonoides dos taninos condensados são principalmente derivados do flavan-3-ol e do flavan-3,4-diol, e o tipo de ligação entre as unidades depende da natureza nucleofílica dos anéis. Os anéis A são conhecidos por serem mais reativos do que os anéis B devido à posição do grupo OH nos anéis, o que diferencia suas reatividades. O tipo de anel A apresenta uma elevada nucleofilicidade nas posições C6 e C8, características do resorcinol, enquanto as posições C4-C8 são relevantes no anel B (ARBENZ & AVÉROUS, 2015).

Figura 3 - Estrutura base das unidades flavonoides precursoras dos taninos condensados.



Fonte: Adaptado de Arbenz e Avérous (2015).

Os taninos condensados são mais comumente encontrados na natureza em grande quantidade, representam mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais, o que os tornam mais interessantes comercialmente (PIZZI, 2006; JORGE et al. 2001). Os taninos condensados comerciais mais comuns são os taninos das cascas de mimosa (*Acacia mearnsii*), tanino da madeira de quebracho (*Schinopsis balansae* e *Schinopsi lorentzii*), tanino de pinus (*Pinus radiata*) e gambier (*Uncaria gambir*).

Os taninos hidrolisáveis consistem em várias unidades de ácido gálico ou ácido elágico ligadas ao núcleo central de D-glicose por meio de ligações éster. De acordo com Monteiro et al. (2005), os taninos elágicos são mais frequentes comparados aos gálicos. Os

taninos gálicos decompõem-se em ácido gálico e açúcares, quando submetidos a reações de hidrólise, enquanto os taninos elágicos formam ácido elágico e açúcares sob as mesmas condições (SALMINEN, 2017; KILKOWSKI & GROSS, 1999; GROSS, 1999; BARBEHENN et al. 2006).

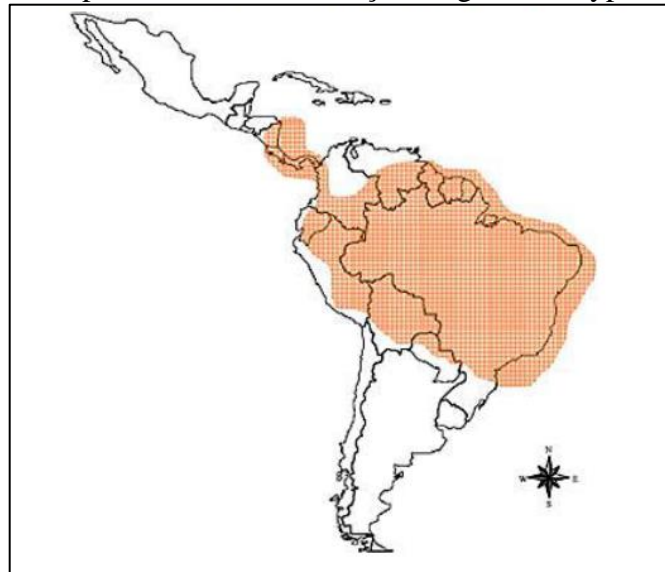
A aplicação mais antiga dos taninos vegetais consiste no curtimento de peles de animais, mas nas últimas décadas pesquisas sobre sua utilização levou a uma variedade de outras utilizações possíveis, como para adesivos de madeira, primers de metal, produtos farmacêuticos e medicina popular, coagulantes/floculantes naturais efetivos, em bebidas de consumo humano, onde são os responsáveis pelo sabor adstringente de vinhos, sucos de frutas, chá e demais bebidas, e muitos outros usos. Entre estas, outra utilização que vem despertando interesse é a utilização dos taninos para produção de espumas de base biológica para aplicações térmicas, isolamento acústicos e espumas florais (SLABBERT, 1992; COVINGTON, 1997; PIZZI, 1983; ÖZACAR e SENGIL, 2003; SINGLETON, 1992; MONTEIRO et al. 2005).

As espumas rígidas à base de taninos são obtidas a partir de produtos naturais e são materiais porosos que apresentam excelente resistência química ao fogo e caráter auto-extinguível, bem como ausência de fumaça tóxica quando expostos à chama (MEIKLEHAM e PIZZI, 1994; ZHAO et al. 2010). Essas propriedades podem ser explicadas por um rearranjo compacto em sua estrutura química, sendo características vantajosas que permitem as espumas de tanino serem capazes de competir com espumas fenólicas sintéticas comerciais (PIZZI et al. 2008; TONDI et al. 2015c).

### **3.10 Espécie vegetal – *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville**

A espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville é popularmente conhecida como Barbatimão, Barba-de-timão, Borãozinho-roxo, Casca-da-virgindade, Casca-da-mocidade, Faveiro e Enche-cangalha e pertencente à família Fabaceae. É uma espécie nativa dos cerrados do Sudeste e do Centro Oeste (LORENZI e MATOS 2002; GOULART, 2010), tem ampla distribuição geográfica com ocorrência desde o Pará até o norte do Paraná, principalmente nos Estados da Bahia, Distrito Federal, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo e Tocantins, como pode ser observado na Figura 4 (ALMEIDA et al. 1998; FELFILI et al. 1999).

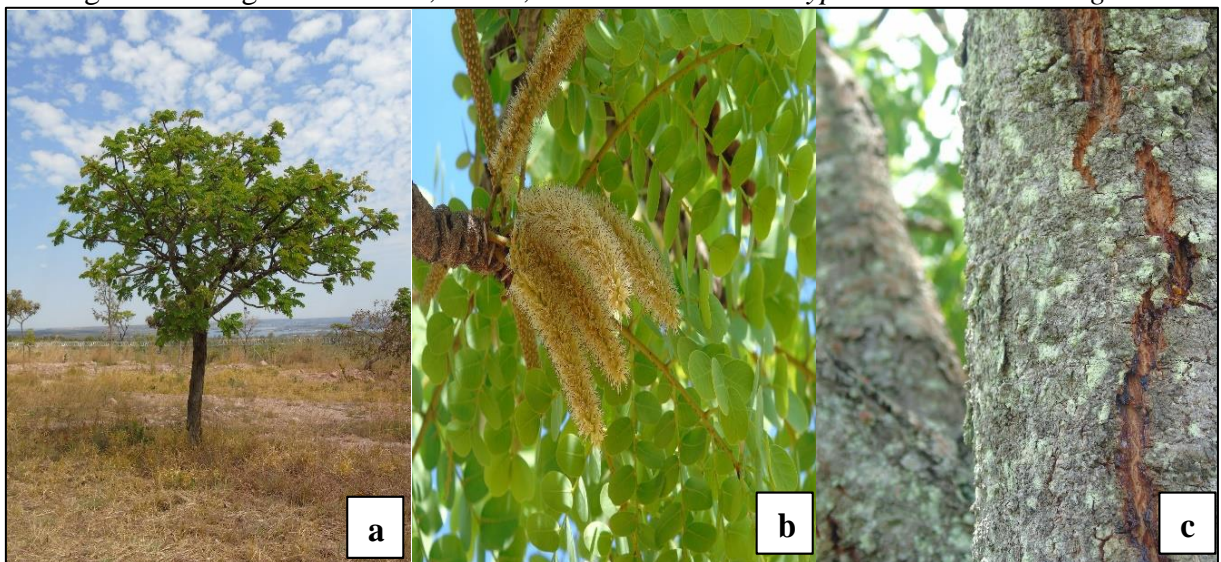
Figura 4 - Mapa da área de distribuição do gênero *Stryphnodendron*.



Fonte: Scalon (2007).

Considerada uma espécie de pequeno porte com altura variando de 2 a 8 metros, o tronco é tortuoso de 20 a 30 cm de diâmetro, no qual a parte interna do cerne é vermelha, rígida e possui troncos com cascas rugosas e rígidas que se desprendem facilmente (SOARES et al. 2008; FELFILI et al. 1999) (FIGURA 5).

Figura 5 - Imagens da árvore, folhas, flores e tronco de *Stryphnodendron adstringens*.



Legenda: a – árvore, b – aspectos das folhas e flores, c – tronco com o aspecto da casca.

Fonte: [aplantadavez.com.br](http://aplantadavez.com.br)

O Barbatimão possui vários compostos produzidos pelo seu metabolismo secundário, como: os alcaloides, terpenos, flavonoides, esteroides e taninos, sendo este último o seu constituinte predominante, esse metabólito está presente em toda a planta, porém se concentra

principalmente nas cascas, com cerca de 30% de taninos em extrato aquoso (PANIZZA et al. 1988; GOULART, 2010). Mori et al. (2003), estudaram os taninos da casca de *S. adstringens* verificando a grande potencialidade da espécie para extração destes compostos fenólicos, com rendimento em taninos condensados superior a 30%, valor maior que o das espécies exploradas comercialmente.

Essa característica faz com que essa espécie possua importância econômica no Brasil, pelo fato do tanino apresentar propriedades terapêuticas, podendo ser utilizada para tratamentos antibacteriano, antiinflamatório, antisséptico, tratamento bucal, adstringente, como cicatrizante (PALLAZZO-DE-MELO; PETEREIT; NAHRSTEDT, 1996; LIMA; MARTINS; SOUZA JÚNIOR, 1998; RODRIGUES e CARVALHO, 2001). Os medicamentos produzidos a partir do princípio ativo do barbatimão são comercializados sob formas de cremes, pomadas, sabonetes, tinturas e estratos sendo uma forma alternativa para tratamento de infecções (BENVIDO et al. 2010).

### **3.11 Utilização de taninos na produção de espumas fenólicas**

Os primeiros registros de espumas à base de tanino datam do início de 1970, quando uma formulação básica foi desenvolvida por uma colaboração entre Roux e Pizzi na África do Sul (ROUX et al. 1975). Essas primeiras espumas apresentaram muitos problemas nesse primeiro momento, e mesmo com grande esforço gasto pelos pesquisadores por sucessivos anos, não alcançaram bons resultados. Em 1994, Meikleham e Pizzi desenvolveram espumas rígidas do tipo fenólicas porosas a partir de taninos, essas espumas têm por base produtos de origem natural, representando 95% do material, visto que é feito pela condensação do extrato de tanino e do álcool furfurílico, ambos componentes orgânicos (PIZZI et al. 2008; KOLBITSCH et al. 2012).

Tondi et al. (2008a), produziram espumas rígidas à base de tanino das cascas da espécie *Acacia mearnsii* e os resultados encontrados mostraram que o material é um bom isolante térmico para uso na cavidade de portas de madeira com núcleo oco. Sua capacidade de isolamento térmico é comparável à das espumas totalmente sintéticas derivadas do petróleo, como os poliuretanos, mas com a vantagem de não queimarem e, portanto, não emitirem gases tóxicos na queima.

Espumas à base de extrato de taninos das cascas de *Acacia mearnsii* livres de formaldeído foram preparadas por Link et al. (2011), as propriedades mecânicas dessas espumas naturais são diretamente proporcionais à densidade e embora sejam mais fracas que

as espumas reforçadas com formaldeído, elas ainda são adequadas para aplicações estruturais. A afinidade com a água dessas espumas provou ser ainda maior do que o produto reforçado com formaldeído, assim poderia ser explorado como um produto de retenção de água (por exemplo, esponja floral) devido ao seu atributo de poder absorver mais de 7 vezes o seu peso de água.

Lacoste et al. (2013b), desenvolveram espumas de taninos de *Pinus radiata*, com e sem formaldeído, como resultados observou-se densidades e resistência mecânica menores quando comparado com espumas produzidas com taninos de Acácia-negra, em contrapartida as propriedades acústicas obtiveram bom desempenho, especialmente como isoladores de alta frequência.

Na pesquisa de Resende (2021), foram produzidas espumas com base em taninos de Barbatimão e Acácia Negra e avaliada a incorporação de pó de cortiça e surfactante tween 80 em suas propriedades. Os resultados mostraram que a utilização desses aditivos foi benéfica para as características mecânicas e morfológicas das espumas. As espumas produzidas com taninos de Barbatimão apresentaram maior resistência à compressão e rigidez em comparação com as produzidas com taninos de Acácia Negra.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Obtenção e preparo da lignina *kraft***

A lignina *kraft* empregada nesta pesquisa foi fornecida por uma empresa do ramo de celulose e papel. O material foi fornecido em forma de pó, como pode ser observado na Figura 6, e foi precipitado do licor negro pela própria empresa utilizando o processo de modificação do pH.



Figura 6 - Lignina *Kraft*.

Fonte: Do autor (2022).

Após o recebimento do material foi necessário realizar a maceração da lignina em almofariz e pistilo de porcelana para redução das dimensões, onde este foi classificado em granulometria de 100 mesh.

#### **4.2 Obtenção e preparo do material para extração dos taninos**

Os taninos foram extraídos das cascas da espécie *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville conhecido popularmente como Barbatimão. As cascas foram coletadas de árvores de florestas nativas com diâmetros médios variado de 12 a 20 cm e altura média de 8 a 15 m, em uma área localizada no Município de Lavras, Minas Gerais, Brasil. A retirada das cascas foi realizada com auxílio de facão, a partir da região da base do tronco da árvore até um metro acima do solo, removendo-se fragmentos de cerca de 10 cm de comprimento por 3 cm de largura, de maneira intercalada, para evitar a retirada total da casca e, conseqüentemente, impactos negativos na árvore.

As cascas foram secas ao ar e moídas em um moinho martelo, posteriormente passaram por um conjunto de peneiras de classificação de partículas de 40 e 60 mesh para obtenção do material fino e uniforme.

#### **4.3 Extração dos taninos**

A extração dos taninos foi realizada conforme apresentado em Araujo et al. (2021). Foram feitas três extrações, em cada uma foram utilizados 100 g de cascas (base seca) e 1500

mL de água, na proporção de 15: 1 (v/m) com acréscimo de 3% de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) em relação à massa seca. As extrações foram feitas em banho-maria, à temperatura de 70 °C durante 3 h sob agitação periódica. Uma vez encerrada a extração, o material foi filtrado em peneira de malha de 1 mm<sup>2</sup>. Posteriormente foi filtrado utilizando cadinhos de vidro de porosidade n°2 em sistema a vácuo. Os extratos foram distribuídos em bandejas de vidro e levados à estufa a uma temperatura de 40 °C até secagem total. Em seguida, foram macerados até uma granulometria de 200 mesh, podendo ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Taninos de *Stryphnodendron adstringens*.



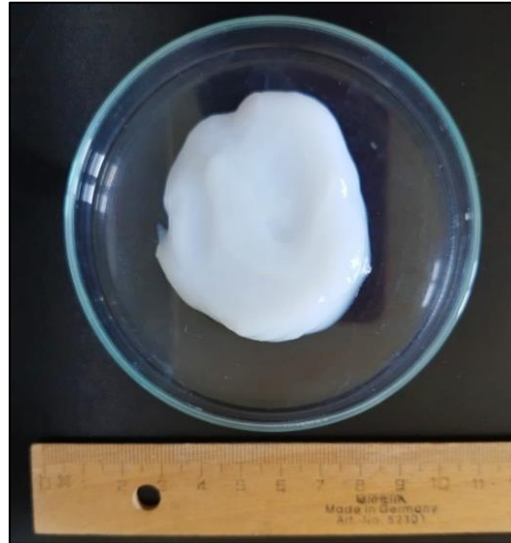
Fonte: Do autor (2022).

#### 4.4 Obtenção das nanofibrilas de celulose

As nanofibrilas de celulose (FIGURA 8) foram obtidas de acordo com a metodologia realizada por Guimarães Júnior et al. (2015) e Tonoli et al. (2016). A polpa branqueada comercial *Kraft* de *Eucalyptus* sp. foi obtida por doação de uma empresa de celulose.

A polpa foi embebida em água deionizada por 72 h, posteriormente foi desintegrada em um agitador mecânico (Modelo 722, FISATOM) a 1000 rpm por 10 minutos. Em seguida, uma suspensão de polpa a 2% (p/p) foi desfibrilada em um SUPERMASSCOLLOIDER (Modelo MKCA6-2J, MASUKO SANGYO) a 1500 rpm. As suspensões obtidas foram filtradas e armazenadas em geladeiras a 5 °C para evitar possível degradação por microrganismos.

Figura 8 - Nanofibrilas de celulose.



Fonte: Do autor (2022).

#### 4.5 Caracterização da lignina *kraft* e dos taninos

A caracterização da lignina *kraft* foi realizada a partir de análises de pH, FTIR e TGA. Já para os taninos foram realizadas análises de determinação do pH, Índice de Stiasny, taninos condensados, FTIR e TGA.

O pH tanto da lignina quanto dos taninos foram obtidos por mensuração no pHmetro (pHmetroTecnal tec-3mp).

O Índice de Stiasny foi realizado a partir dos taninos em pó. Pesou-se 0,25 g absolutamente seca de tanino em um balão volumétrico de fundo chato de 250 mL, onde foi adicionado 50 mL de água deionizada. Esta mistura ficou em repouso por 24 horas. Posteriormente adicionou-se 2 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e 10 mL de formaldeído (37%). As amostras foram aquecidas em manta térmica sob refluxo por um período de 30 minutos. Após este período, as amostras foram filtradas em cadinhos nº 2 sob vácuo. Os cadinhos foram levados à estufa com circulação de ar a  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas, posteriormente retirados e deixados esfriarem em dessecador por 30 minutos. Os cadinhos foram pesados para obter massa seca do precipitado pelo desconto do peso dos cadinhos. Dessa forma, o Índice de Stiasny foi calculado conforme a Equação 1:

$$\text{Índice de Stiasny (\%)} = \frac{\text{Massa seca do precipitado}}{0,25\text{ g de tanino (base seca)}} * 100 \quad (1)$$

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram registrados usando um espectrômetro do modelo Varian 600-IR Series equipado com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR). Os espectros de FTIR foram registrados à temperatura ambiente na faixa de números de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e sinal médio de 32 varreduras para cada amostra. Antes da medição, as amostras foram secas à temperatura ambiente e trituradas com almofariz e pistilo. A mesma preparação foi usada para análise de TGA.

As medidas termogravimétricas foram realizadas por meio de um módulo termogravimétrico simultâneo TG/DTA DTG-60AH da Shimadzu. As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 a 900 °C, com uma razão de aquecimento de 10 °C/min. A atmosfera do equipamento foi saturada com nitrogênio, com uma vazão constante de 50 mL/min.

#### **4.6 Formulação e preparação das espumas**

A formulação e preparação das espumas fenólicas foram realizadas no Laboratório de Anatomia da Madeira na Universidade Federal de Lavras – UFLA.

Antes da definição dos tratamentos para o estudo, foram realizados testes pilotos no laboratório para adequação das formulações. Durante os testes, foi possível avaliar aspectos como a homogeneidade da mistura, expansão, cura, capacidade de formação da espuma e outras propriedades relevantes para o desenvolvimento das espumas. Assim, é possível otimizar a formulação para garantir que os experimentos em maior escala sejam realizados com maior eficiência e confiabilidade.

Na preparação das espumas foi utilizado água (solvente), álcool furfurílico (agente gerador de calor), glioxal 40% (agente de cura), éter dietílico (agente de expansão), polisorbato 80 (aditivo), ácido para-toluenossulfônico 65% (catalisador), lignina *kraft* e taninos de *S. adstringens* (blocos aromáticos), glicerina (extensores de cadeia - aditivo) e/ou nanofibrilas de celulose (carga de reforço).

Oito formulações de espumas foram produzidas, sendo que destas 4 formulações (T1, T2, T3 e T4) foram utilizados 80 g de lignina *kraft* e 32 g de taninos de Barbatimão com aditivo e/ou reforço, as outras 4 formulações (T5, T6, T7 e T8) utilizou-se 64 g de lignina *kraft* e 48 g de taninos de Barbatimão com aditivo e/ou reforço. A quantidade de água utilizada nos tratamentos T3, T4, T7 e T8 foi incluída na preparação das nanofibrilas de celulose, utilizando a mesma massa de água no processo final em todos os tratamentos. As

formulações utilizadas são mostradas na Tabela 1, sendo esta quantidade para a produção de aproximadamente 2 L de espuma.

Tabela 1 - Formulação das espumas produzidas.

Tratamento	Água (g)	Álcool furfurílico (g)	Glioxal 40% (g)	Éter (g)	Tween 80 (g)	Lignina (g)	Tanino (g)	Glicerina (g)	Nanofibrilas de celulose 1% (g)	pTSA 65% (g)
<b>T1</b>	16,08	80	24	10,4	16	80	32	-	-	48
<b>T2</b>	16,08	80	24	10,4	16	80	32	13,6	-	48
<b>T3</b>	-	80	24	10,4	16	80	32	-	16	48
<b>T4</b>	-	80	24	10,4	16	80	32	13,6	16	48
<b>T5</b>	16,08	80	24	10,4	16	64	48	-	-	48
<b>T6</b>	16,08	80	24	10,4	16	64	48	13,6	-	48
<b>T7</b>	-	80	24	10,4	16	64	48	-	16	48
<b>T8</b>	-	80	24	10,4	16	64	48	13,6	16	48

Legenda: pTSA-65% = Tween 80 = Polisorbato 80; Ácido para-toluenossulfônico 65%.

Fonte: Do autor (2021).

A produção das espumas é dividida em três fases, sendo que na primeira fase prepara-se uma mistura líquida adicionando água, álcool furfurílico, glioxal 40%, éter dietílico e Tween 80 em um becker, estes foram misturados até total homogeneização.

Na segunda fase a lignina *kraft*, taninos e quando desejado o aditivo e/ou reforço foram adicionados e homogeneizados juntamente com a mistura da primeira fase.

Na terceira fase, o catalisador pTSA 65% foi adicionado ao becker com os demais reagentes e novamente misturado até que uma solução homogênea fosse obtida. A homogeneização das misturas foi feita de forma manual.

A formulação foi vertida para um recipiente de vidro circular com diâmetro de 25 cm. A expansão da espuma ocorreu com a combinação da reação exotérmica com o fornecimento de energia a partir de uma fonte de calor externa ao sistema. Assim, o recipiente de vidro com a mistura foi levado ao banho-maria com temperatura de aproximadamente 70 °C por 3 minutos até a expansão total da espuma. Após 10 minutos, a película formada no topo da espuma foi cortada para remover qualquer agente de expansão residual aprisionado na rede de células abertas. Em seguida, as espumas permaneceram em descanso durante 24 horas para cura total e, posterior, remoção do recipiente.

## 4.7 Caracterização das espumas

### 4.7.1 Confeção dos corpos de prova

Foi produzido 1 espuma com diâmetro de 25 cm e altura de aproximadamente 8 cm para cada tratamento. A parte externa da espuma onde formou-se uma espécie de película rígida foi retirada para que não houvesse interferência nos resultados. Posteriormente as espumas foram transformadas em corpos de prova com dimensões específicas segundo normatização utilizada para cada tipo de ensaio, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Dimensões dos corpos de prova para cada ensaio, segundo normatização.

<b>Ensaio</b>	<b>Dimensões L x C x E (cm)</b>	<b>Nº de repetições</b>	<b>Norma/Procedimento</b>
<b>Densidade aparente</b>	3 x 3 x 3	6	ASTM D1622-03
<b>Densidade real</b>	Espuma macerada	3	-
<b>Resistência mecânica à compressão</b>	3 x 3 x 3	6	ASTM D1621-10
<b>Friabilidade</b>	2,5 x 2,5 x 2,5	6	ASTM C421
<b>Absorção de água</b>	2 x 2 x 2	4	Tondi & Pizzi (2009)
<b>Ângulo de contato</b>	3 x 3 x 3	3	-
<b>Exposição direta à chama</b>	2 x 2 x 2	5	Tondi & Pizzi (2009)

Fonte: Do autor (2021).

#### 4.7.2 Morfologia das espumas

Para observação da morfologia e determinação da influência das diferentes formulações no tamanho, distribuição e frequência das células das espumas produzidas imagens foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo LEO EVO 40 XVP no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra Estrutural da Universidade Federal de Lavras (LME/UFLA).

Para preparação das amostras, os espécimes foram fraturados em nitrogênio líquido para manter da melhor forma a integridade dos poros, secas sobre fita de cobre dupla face aderida ao suporte de Alumínio (Al) polido e revestidas por pulverização com Ouro (Au) para fornecer condutividade adequada, para posterior observação em microscópio eletrônico de varredura. As amostras foram examinadas até uma ampliação de 500x variando de acordo com o tamanho dos poros das espumas, usando uma tensão de aceleração de 8 kV e uma distância de trabalho de 13 mm.

O diâmetro médio das células foi estimado a partir de pelo menos 80 células a partir das micrografias obtidas no MEV, utilizando o programa ImageJ freeware (NIH, EUA).

#### 4.7.3 Densidade Aparente

A densidade aparente das espumas foi determinada no Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal de Lavras. Foi calculada de acordo com a norma ASTM D1622-03, na qual é definida como a massa do material dividida pelo volume total que ocupa. Desta forma, mediu-se o comprimento, largura e altura com auxílio de paquímetro digital, a massa de cada amostra foi pesada usando balança de precisão. A média de seis amostras foi determinada.

#### 4.7.4 Densidade Real

A densidade real, também conhecida como densidade esquelética, foi determinada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, sendo determinada pela técnica de picnometria com deslocamento de gás Hélio com equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1310, no qual mede quanto do material é ar e quanto é polímero, além de ser necessária para o cálculo da porosidade. Para análise, as amostras foram maceradas com emprego de um almofariz, para que os erros devidos a uma possível porosidade fechada poderiam ser evitados, em seguida foram secas em estufa por 48 horas a temperatura de 105 °C. Após o resfriamento em dessecador realizou-se em triplicata as análises no picnômetro.

#### 4.7.5 Porosidade

A porosidade total das espumas, foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$\Phi = 1 - \frac{d_a}{d_r} \quad (2)$$

Onde:

$\Phi$  = Porosidade (%);

$d_a$  = Densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ ); e

$d_r$  = Densidade real ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

#### 4.7.6 Resistência mecânica à compressão

A resistência mecânica à compressão das espumas, foi realizada na Unidade Experimental de Painéis de Madeira (UEPAM) da Universidade Federal de Lavras – UFLA. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D1621-10, utilizando uma máquina de ensaio universal da marca Arotec equipada com célula de carga de 5 kN e velocidade de avanço de 2 mm/min<sup>-1</sup>, onde 6 amostras para cada tratamento foram testadas em condições ambientais sempre no sentido crescente da espuma.

A resistência à compressão das espumas foi determinada quando a deformação atingir 10% de seu valor original sem ruptura, caso ocorra rompimento até 10% de deformação do corpo de prova, o valor fornecido pela máquina no momento da ruptura será considerado. Para o cálculo do módulo de elasticidade, foi considerado o valor de tensão no limite de proporcionalidade da linha de tensão-deformação.

#### 4.7.7 Friabilidade

O teste de friabilidade foi realizado no Laboratório de Energia da Biomassa da Universidade Federal de Lavras – UFLA com adaptações da norma ASTM C421. Foi realizado de forma manual, onde seis cubos de espuma foram misturados com doze cubos de madeira de carvalho com dimensões de 2 x 2 x 2 cm em um tambor de metal de 40 cm de diâmetro, e o tambor foi rotacionado por 1 min a 60 ± 2 rpm. As amostras foram pesadas antes e depois dos testes para que fosse determinado a porcentagem de perda de massa conforme a Equação 3.

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} * 100 \quad (3)$$

#### 4.7.8 Absorção de água

A absorção de água foi realizada para medir a quantidade de água que pode ser absorvida pelas espumas dos diferentes tratamentos. Esta análise foi desenvolvida no Laboratório de Anatomia da Madeira na Universidade Federal de Lavras – UFLA com adaptações da metodologia utilizada por Tondi et al. (2009). Na primeira fase da análise foi



obtido a massa seca das amostras, em seguida estas foram submersas em água sob pressão atmosférica por 3 horas, obtendo suas massas a cada 60 minutos.

Na segunda fase, as mesmas amostras foram imersas em água dentro de dessecadores e aplicado vácuo por 3 horas, a cada 60 minutos o vácuo foi desligado e deixado retornar à pressão ambiente para se obter a massa das amostras.

#### 4.7.9 Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato foram obtidas no Laboratório de Nanotecnologia Florestal da Universidade Federal de Lavras – UFLA, utilizando um analisador de ângulo de contato líquido-sólido (DSA25B, KRÜSS®, Hamburgo, Alemanha) (FIGURA 9) usando o método da gota sésil. As medições foram realizadas em temperatura e umidade relativa ambiente, onde gotículas de água deionizada de dois microlitros foram colocadas na amostra com um sistema automático de deposição de gotas, repetiu-se este processo pelo menos 12 vezes para cada tratamento. O ângulo de contato foi calculado pelo software do computador a partir da gota imagem.

Figura 9 - Analisador de ângulo de contato líquido-sólido.



Fonte: Do autor (2022).

#### 4.7.10 Exposição direta à chama

A resistência ao fogo foi testada no Laboratório de Energia da Biomassa da Universidade Federal de Lavras – UFLA a partir da metodologia apresentando por Tondi & Pizzi, (2009).

As amostras foram expostas sobre um queimador de Bunsen à aproximadamente 1400 °C por 30 segundos, foi obtido a massa das amostras antes e após a exposição a chama. A chama foi considerada extinta quando o brilho gerado desapareceu e a espuma recuperou sua cor preta original.

#### 4.7.11 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das espumas foram registrados usando um espectrômetro do modelo Varian 600-IR Series equipado com acessório de Refletância Total Atenuada (ATR), localizado na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ)/ DQI da Universidade Federal de Lavras - UFLA. Os espectros de FTIR foram registrados à temperatura ambiente na faixa de números de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e sinal médio de 32 varreduras para cada amostra.

#### 4.7.12 Análise termogravimétrica (TG)

As medidas termogravimétricas foram obtidas em um módulo termogravimétrico simultâneo TG/DTA DTG-60AH da Shimadzu, que se encontra na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ)/ DQI da Universidade Federal de Lavras - UFLA. As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 até 800 °C com uma razão de 10 °C/min. A atmosfera do equipamento foi saturada com nitrogênio com uma vazão constante de 50 mL/min.

## 5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para avaliar as variações sobre os resultados das espumas desenvolvidas, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecidas diferenças significativas o teste de Scott-Knott foi aplicado. O nível de significância de 5% ( $\alpha=0.05$ ) foi adotado para todas as análises estatísticas. As análises foram realizadas no *software* Sisvar 5.6 (FERREIRA, 2019).

Todos os dados foram submetidos à análise dos componentes principais (PCA), com a intenção de mostrar graficamente as relações entre as variáveis em dimensões reduzidas. Além disso, para verificar a existência de correlações estatísticas foi obtida a matriz de correlação de Pearson. Para a correlação de Pearson, foram adotados os níveis de significância

de  $p < 0,001$ ,  $p < 0,01$  e  $p < 0,05$ . Também foi realizada a análise de agrupamento hierárquico (HCA) para verificar os agrupamentos dos tratamentos em relação às suas similaridades. Todas estas análises estatísticas foram realizadas no *software* RStudio versão 1.4.1106.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização da lignina *kraft* e taninos

A Tabela 3 apresenta os valores médios da caracterização da lignina *kraft* e dos taninos de *S. adstringens*. A lignina *kraft* apresentou valor de pH de 2,85 e para os taninos o pH foi de 5,03, sendo caracterizado como dois materiais ácidos.

Tabela 3 - Valores médios de pH, índice de Stiasny e taninos condensados da lignina *kraft* e taninos de *Stryphnodendron adstringens*.

Material	pH	Índice de Stiasny (%)	Taninos Condensados (%)
Lignina <i>kraft</i>	2,85	-	-
Taninos de <i>Stryphnodendron adstringens</i>	5,03	78,0	19,5

Fonte: Do autor (2022).

Para a produção de espumas a base de lignina e taninos é desejável que os materiais utilizados como blocos aromáticos apresentem pH ácido, pois assim ocorrerá melhor interação com os demais reagentes pela menor reatividade e irá contribuir com a polimerização da espuma.

Os resultados das análises de FTIR e TGA dos componentes lignina *kraft* e taninos são apresentados e discutidos nas seções 6.3.8 e 6.3.9.

O parâmetro Índice de Stiasny foi utilizado para avaliar a pureza dos extratos tânicos de *S. adstringens*, sendo o valor encontrado de 78%. Esse índice é utilizado para indicar a quantidade de compostos não-tânicos presentes no extrato, como açúcares e gomas, que podem tornar o uso de taninos impraticáveis, principalmente dependendo de sua concentração. É importante salientar que diversos fatores externos e internos à espécie podem influenciar na qualidade e rendimento dos taninos.

Lorenço et al. (2021), em um estudo de caracterização de extratos tânicos de *S. adstringens* (Mart.) Coville encontraram índice de Stiasny de 81%. O valor do índice de Stiasny pode variar de acordo com a época do ano em que as cascas são coletadas. Essa variação sazonal foi observada em estudos como o de Souza et al. (2021), que relataram

valores de índice de Stiasny de 49,26% durante a época seca e 83,89% durante a época chuvosa para cascas de *Acacia mangium*. Da mesma forma, Jacobson (2005), observou uma maior produção de taninos e fenóis totais em coletas de cascas de duas espécies de barbatimão realizadas durante a época chuvosa (fevereiro de 2002) em uma região de cerrado em Goiás.

No estudo conduzido por Resende (2021), foram apresentados valores de índice de Stiasny de 81,1% para a caracterização dos taninos da espécie barbatimão e 74,5% para os taninos da acácia negra. Esses resultados destacam a presença significativa de taninos nessas espécies e reforçam a importância de considerar a sazonalidade na coleta e análise das cascas para avaliar os teores de taninos.

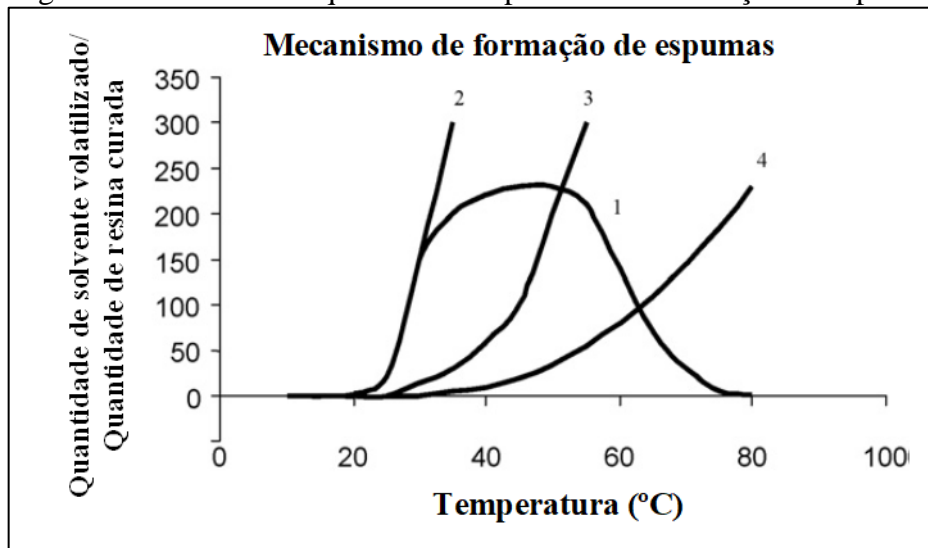
O teor de taninos condensados encontrados para *Stryphnodendron adstringens* foi de 19,5%, que indica a proporção de taninos presente nos materiais utilizados para extração. Hernandez et al. (2010), encontraram teores de taninos condensados de 19% e 12% para as espécies *S. obovatum* e *S. polyphyllum*, respectivamente. Siqueira (2005), em seu trabalho encontrou rendimento de 30 a 35% nas cascas *S. adstringens*.

## **6.2 Formação das espumas e análise dos aspectos visuais**

A expansão da espuma iniciou após 1 minuto que o recipiente estava em banho-maria com temperatura de aproximadamente 70 °C, próximo aos 2 minutos ocorreu a expansão com evaporação do éter dietílico e, posteriormente, retração em decorrência da evaporação dos gases residuais.

Tondi & Pizzi (2009), explicam de forma subjacente o processo do mecanismo de formação das espumas, conforme pode ser observado na Figura 10. Estes autores dizem que o caso da curva 3 é o ideal, onde a resina cura quando a evaporação do agente de expansão está no seu máximo, este tipo de comportamento acontece frequentemente em espumas rígidas à base de taninos de mimosa e quebracho. A curva 4 representa o caso da espuma de cura tardia típica dos extratos de tanino combinado com glixal, ocorrendo baixa taxa de cura da resina e podendo acontecer o colapso da estrutura.

Figura 10 - Mecanismo qualitativo do processo de formação de espuma.



Fonte: Tondi & Pizzi (2009).

Não foi possível produzir espumas fenólicas formuladas com 100% de lignina *kraft* devido à ausência de expansão durante o processo de produção, impossibilitando a caracterização. No entanto, espumas formuladas com 100% de taninos de *Stryphnodendron adstringens* foram recentemente produzidas por Resende (2021).

Com a adição de lignina e taninos, a cor da espuma se tornou escura e todas as espumas produzidas apresentaram a parte externa rígida, conforme demonstrado na Figura 11. Essa característica é resultado do contato direto da camada externa da espuma com o ar durante o processo de cura, e pode ser vantajosa em possíveis aplicações práticas, como no caso de espumas expansivas usadas para preencher paredes. Nesse contexto, a parte rígida atua como uma proteção para a parte interna da espuma, evitando que ela sofra atrito com forças externas. Na Figura 12, é possível visualizar a parte interna da espuma após a remoção da parte externa rígida.

Figura 11 - Imagens das espumas após cura com casca externa.



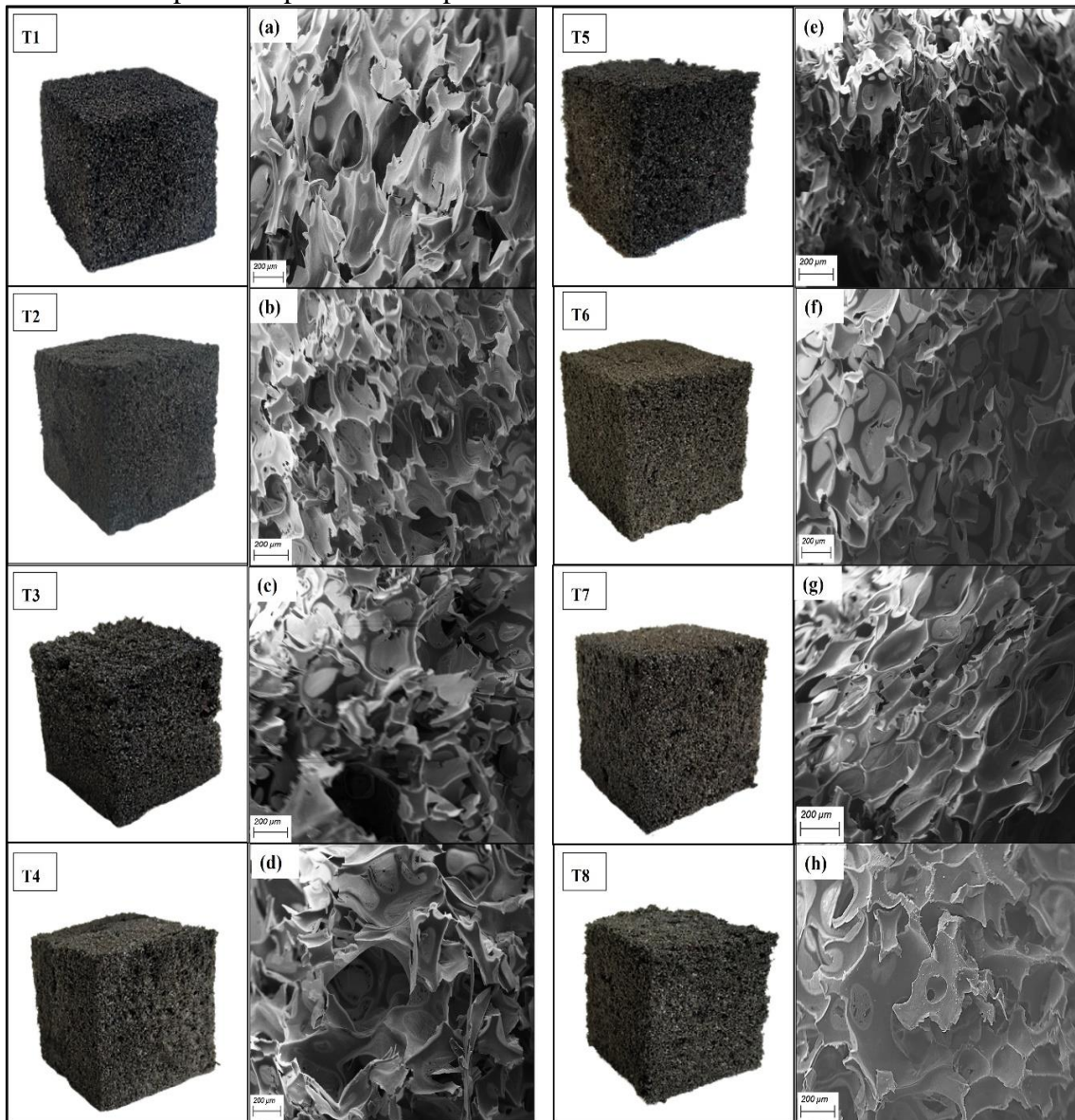
Fonte: Do autor (2022).

### 6.3 Caracterização das espumas fenólicas

#### 6.3.1 Morfologia das espumas

A morfologia e o diâmetro das células das diferentes formulações das espumas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 - Aspecto visual da parte interna da espuma e imagens das espumas fenólicas capturadas por microscopia eletrônica de varredura.



Legenda: Imagens referentes aos tratamentos (a) - T1; (b) – T2; (c) – T3; (d) – T4; (e) – T5; (f) – T6; (g) – T7, (h) – T8.

Escala das imagens microscópicas: 200 µm.

Fonte: Do autor (2022).

As imagens microscópicas mostram que o material apresentou forma celular irregular, com células abertas e fechadas apresentando em algumas uma película fina cobrindo as células, como pode ser observado na Figura 12-f. Além, de apresentar rupturas e quebra da parede celular, sendo estes atribuídos ao processo de corte na preparação das amostras.

O tratamento 8 onde utilizou-se lignina *kraft*, taninos, aditivo e reforço em sua formulação foi o que apresentou menos rupturas, maior número de células fechadas e as

paredes das células apresentam maior espessura quando comparado com as outras formulações, podendo ser visualizado na Figura 12-h.

Na Tabela 4 pode-se observar a faixa de diâmetros de células, onde se encontrou valores entre 214,9 e 478,1  $\mu\text{m}$ .

De acordo com os dados obtidos observou-se que as espumas produzidas sem aditivo e carga de reforço em sua formulação, sendo os tratamentos T1 e T5 apresentaram os maiores valores do diâmetro das células, encontrando valores de 386,1 e 478,1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. De acordo com o teste Scott-Knott a 5% de significância os tratamentos T1, T3, T6 e T7 não mostraram diferença estatística entre eles, como também ocorreu com os tratamentos T2 e T8. No entanto, é importante destacar que o tratamento T5 se destacou ao exibir o maior diâmetro médio das células, revelando uma característica morfológica distinta em relação aos demais tratamentos e não se mostrando estatisticamente semelhante a nenhum outro tratamento.

Tabela 4 - Valores médios do diâmetro das células referente as diferentes formulações.

Tratamentos	Diâmetro médio das células ( $\mu\text{m}$ )
<b>T1</b>	386,1 c ( $\pm 171$ )*
<b>T2</b>	242,5 a ( $\pm 88$ )
<b>T3</b>	337,2 c ( $\pm 115$ )
<b>T4</b>	286,5 b ( $\pm 125$ )
<b>T5</b>	478,1 d ( $\pm 197$ )
<b>T6</b>	365,4 c ( $\pm 136$ )
<b>T7</b>	376,1 c ( $\pm 94$ )
<b>T8</b>	214,9 a ( $\pm 68$ )

\*Desvio Padrão. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2022).

Os valores obtidos neste trabalho estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Conforme Saz-Orozco et al. (2014); Auad, et al. (2007) e Kim et al. (2008), espumas fenólicas têm células com diâmetro de 70  $\mu\text{m}$  a 100–200  $\mu\text{m}$ ; espumas de tanino com um tamanho médio de célula entre 94 e 396  $\mu\text{m}$  ou entre 120 e 190  $\mu\text{m}$ . Já espumas produzidas com lignina apresentam diâmetro de células em torno de 100-1000  $\mu\text{m}$  (STEVENS, 2010).

Luo et al. (2020), em seu trabalho observaram que com a incorporação da lignina, a espuma apresentou coloração escura e a forma celular tornou-se irregular com a formação de células grandes.

A causa da irregularidade da morfologia das espumas é devido à evaporação intensa da água quando exposta a altas temperaturas, o que resulta na ruptura dos sítios mais fracos na



estrutura da parede celular. Isso leva a uma distribuição desigual de bolhas e a uma aparência não uniforme da espuma. Chen et al. (2020), produziram espumas com tanino de *Acacia mearnsii* que foram expandidas e endurecidas à duas temperaturas, ambiente (23 °C) e a 80 °C para ver como a temperatura de preparação influenciava a morfologia das espumas, concluíram que a espuma preparada à temperatura ambiente apresentou uma estrutura de células fechadas enquanto a preparada a 80 °C poros abertos e quebras de paredes celulares. Lacoste et al. (2015b), recomendaram que as características apresentadas nas espumas preparadas à temperatura ambiente, uma vez estabilizada, é mais adequada para aplicações de isolamento térmico, enquanto a morfologia apresentada nas espumas preparadas a 80 °C é mais adequada para isolamento acústico.

Issaoui et al. (2021), avaliaram o efeito da temperatura de cura (80, 100 e 120 °C) em espumas produzidas com licor alcalino de lignina e tanino comercial, observaram que a menor temperatura de cura pode reduzir significativamente o tamanho da célula e melhorar a homogeneidade estrutural das espumas fenólicas.

### 6.3.2 Densidade aparente e densidade real e porosidade

A Tabela 5 contém os valores médios da densidade aparente, densidade real e porosidade das espumas produzidas nos diferentes tratamentos estudados.

Os resultados obtidos para densidade aparente das espumas variaram de 0,044 g.cm<sup>-3</sup> a 0,103 g.cm<sup>-3</sup>. Os tratamentos T5 e T6 apresentaram as menores densidades aparente e de acordo com o teste Scott-Knott a 5% de significância estes não apresentaram diferença estatística. Os tratamentos T4 e T8, que incluíram aditivo (glicerina) e carga de reforço (nanofibrila de celulose) em suas formulações, apresentaram densidades superiores em relação aos demais tratamentos. Os valores registrados foram de 0,094 g.cm<sup>-3</sup> e 0,103 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente. Além disso, o tratamento T2, que contém apenas glicerina em sua formulação, não mostrou diferença estatisticamente significativa em relação aos tratamentos T4 e T8.

Esses resultados indicam que a adição de glicerina e nanofibrila de celulose teve um efeito na densidade das espumas produzidas. Os tratamentos que incorporaram esses componentes apresentaram densidades mais altas, sugerindo uma maior compactação da estrutura celular.

Tabela 5 - Valores médios da densidade aparente e real das espumas dos diferentes tratamentos.

Tratamentos	Densidade aparente (g.cm <sup>-3</sup> )	Densidade real (g.cm <sup>-3</sup> )	Porosidade (%)
<b>T1</b>	0,064 b (±0,005)*	1,395 e (±0,002)	95,67 e (±0,33)
<b>T2</b>	0,091 c (±0,011)	1,388 d (±0,003)	94,73 c (±0,78)
<b>T3</b>	0,070 b (±0,007)	1,372 a (±0,003)	95,18 d (±0,50)
<b>T4</b>	0,094 c (±0,006)	1,382 c (±0,003)	93,18 a (±0,45)
<b>T5</b>	0,048 a (±0,006)	1,428 h (±0,005)	95,88 e (±0,44)
<b>T6</b>	0,044 a (±0,014)	1,414 g (±0,002)	96,89 f (±1,01)
<b>T7</b>	0,075 b (±0,017)	1,406 f (±0,005)	94,62 c (±1,18)
<b>T8</b>	0,103 c (±0,018)	1,38 b (±0,005)	93,98 b (±1,30)

\*Desvio Padrão. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2022).

Merle et al. (2016), estudaram espumas fenólicas produzidas a partir de taninos de *Acacia mearnsii*, taninos de carvalho e licor negro *kraft*, e encontraram valores de densidade aparente na faixa de 0,13 a 0,25 g.cm<sup>-3</sup>. Varila et al. (2020), obtiveram densidade aparente de 0,195 g.cm<sup>-3</sup> para espumas tanino/furânicas reforçadas com lignina, utilizando o tanino comercial e lignina de *Pinus* sp. e *Abies* sp. para a produção das espumas. Issaoui et al. (2021), desenvolveram espumas fenólicas à base de tanino condensado de *Mimosa* sp. comercial, tanino hidrolisável de carvalho e licor alcalino de lignina de *Pinus pinaster*, utilizando o glioxal como endurecedor, e encontraram valores de densidades entre 0,147 e 0,186 g.cm<sup>-3</sup>.

A diferença nos valores encontrados neste trabalho com os mostrados na literatura pode ser explicado pelo uso de temperatura durante a produção das espumas, onde os valores de densidade aparente diminuem com o aumento da temperatura de cura. Esse comportamento pode ser atribuído à evaporação mais rápida da água a temperaturas mais elevadas, o que acelera o crescimento das bolhas nas espumas e resulta em uma espuma de baixa densidade (ISSAOUI et al. 2021).

Os valores encontrados para a densidade real das espumas variaram de 1,372 g.cm<sup>-3</sup> a 1,428 g.cm<sup>-3</sup>. Foi observada diferença estatística significativa entre os tratamentos.

No trabalho de Issaoui et al. (2021), as espumas fenólicas de base biológica desenvolvidas apresentaram densidade real média de cerca de 1,495 ± 0,008 g.cm<sup>-3</sup>. De acordo com Tondi et al. (2009) e Despaux et al. (2013), esses valores de densidade real são típicos de espumas fenólicas à base de tanino e de lignina.

Os tratamentos estudados exibiram porosidades totais que variaram entre 93,18% e 96,89%. A análise estatística revelou que os tratamentos T2 e T7 não apresentaram diferença significativa entre si, conforme mostrado na Tabela 4. No entanto, os tratamentos T1, T3, T5 e T6 demonstraram uma tendência de maior porosidade à medida que a densidade aparente diminuiu. Por exemplo, o tratamento T6, que apresentou a menor densidade aparente (0,044 g.cm<sup>-3</sup>), obteve a maior porosidade (96,89%).

É importante ressaltar que os tratamentos T2, T4, T7 e T8 não seguiram essa mesma tendência. Nesses casos, a porosidade não aumentou na mesma proporção que a densidade aparente diminuiu. Portanto, a presença de lignina kraft, taninos, aditivos e carga de reforço nos diferentes tratamentos não influenciaram significativamente essa propriedade.

Esses resultados indicam que a porosidade das espumas é influenciada por outros fatores além da composição dos tratamentos, destacando a complexidade das interações entre os componentes e a formação da estrutura porosa. Cada tratamento apresentou um padrão específico de porosidade, sugerindo que outros aspectos, como o processo de fabricação e as condições de cura, também podem desempenhar um papel significativo na determinação dessa propriedade.

Tondi et al. (2009), realizaram um estudo com espumas à base de taninos de acácia negra e obtiveram porosidade de 96,6%, valor próximo aos encontrados neste trabalho. No estudo de Issaoui et al. (2021), os valores de porosidade total das diferentes espumas variaram de 87,49% a 95,68%, e observou-se que a porosidade total aumentou com o aumento da temperatura de cura.

### *6.3.3 Resistência mecânica à compressão*

Os valores médios de resistência à compressão e módulo de elasticidade das espumas fenólicas produzidas foram apresentados na Tabela 6 e foram obtidos a partir das curvas de tensão-deformação (Figura 13).

Todas as espumas apresentaram curva tensão-deformação de compressão típica de material poroso, onde apresenta três comportamentos distintos: o primeiro é linear e corresponde ao comportamento elástico, que é controlado pela flexão da parede celular. O segundo comportamento é caracterizado por múltiplas quebras, correspondendo à ruptura das paredes celulares, observando um platô. Quando todas as paredes celulares são colapsadas, ocorre uma terceira fase, conhecida como densificação (EAVES, 2004).

Em comparação com os resultados da Tabela 6 e os gráficos da Figura 13, a linha do tratamento T8 tendeu a ser mais verticalizada na fase linear, o que indica maior tensão necessária para causar deformação plástica no material, o que é característico de materiais com maior rigidez. Os tratamentos T2, T3 e T5 apresentaram maior ruptura abrupta das espumas, possivelmente devido a um nível mais elevado de heterogeneidade quando comparado com os outros tratamentos, de tal forma que possam existir algumas fissuras nas estruturas das espumas, provavelmente, isso ocorreu devido à evaporação muito violenta do agente de expansão.

Figura 13 - Curvas de tensão-deformação das espumas fenólicas produzidas (Continua).

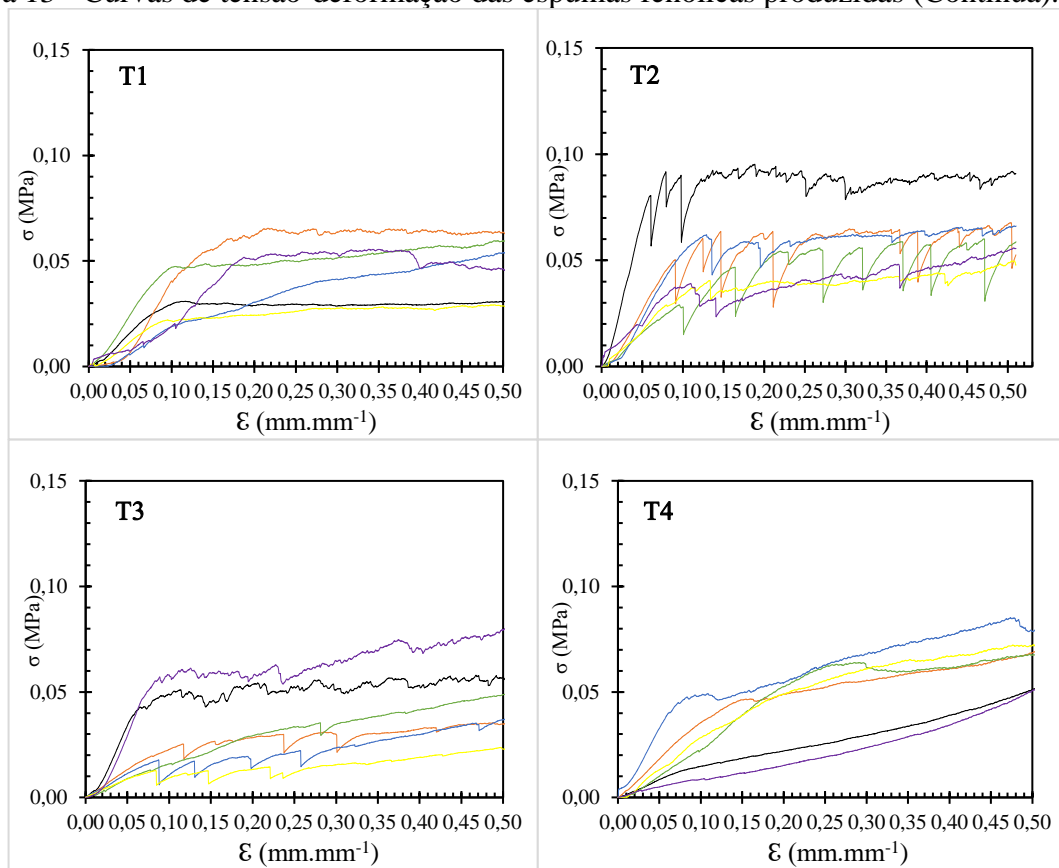
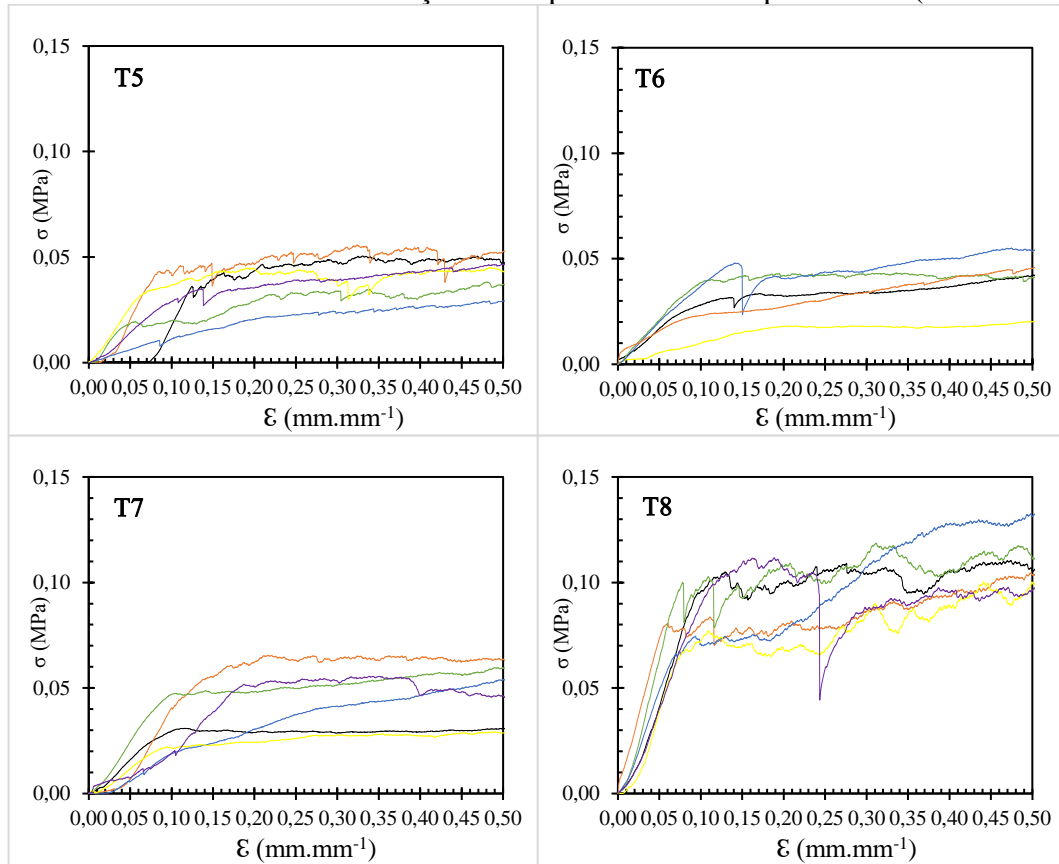


Figura 13 - Curvas de tensão-deformação das espumas fenólicas produzidas (Conclusão).



Legenda:  $\sigma$  = tensão;  $\varepsilon$  = deformação; MPa = Mega Pascal.

Fonte: Do autor (2022).

Os valores obtidos para o teste de resistência mecânica à compressão ficaram entre 0,05 e 0,12 MPa. Segundo a ANOVA realizada com um nível de 95% de confiança, verificou-se que apenas o tratamento 8 apresentou diferença estatística significativa em relação à resistência mecânica à compressão quando comparado aos demais tratamentos, obtendo o maior valor observado de 0,12 MPa. Em relação ao módulo de elasticidade (rigidez), não houve diferença estatística entre os tratamentos testados, com valores variando de 0,19 a 0,79 MPa.

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o tratamento 8 apresentou a maior densidade aparente ( $0,103\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Os resultados de densidade aparente obtidos neste estudo foram diretamente proporcionais aos resultados da resistência mecânica à compressão. A morfologia das espumas (conforme descrito na seção 6.3.1) também pode ser um dos motivos pelos quais o tratamento 8 apresentou a maior resistência mecânica à compressão, já que apresentou o menor valor de diâmetro médio das células ( $214,9\ \mu\text{m}$ ) em comparação aos outros tratamentos.

De acordo com os resultados deste estudo, bem como os estudos realizados por Mougél et al. (2019); Lacoste et al. (2013a) e Xi et al. (2020), é possível observar que a densidade das espumas fenólicas está diretamente relacionada à sua resistência mecânica à compressão e rigidez. Isso ocorre porque espumas com maior densidade tendem a ter maior espessura de parede celular e menor tamanho médio de célula.

Esses resultados estão em linha com as descobertas de outros estudos, como os realizados por Eaves (2004) e Tu et al. (2008), que também mostraram que as propriedades compressivas das espumas são influenciadas pela densidade aparente.

Tabela 6 - Valores médios resistência à compressão a 10% de deformação e Módulo de elasticidade.

<b>Tratamentos</b>	<b>Resistência à compressão (MPa)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
<b>T1</b>	0,06 a ( $\pm 0,01$ )*	0,38 a ( $\pm 0,34$ )
<b>T2</b>	0,07 a ( $\pm 0,03$ )	0,69 a ( $\pm 0,15$ )
<b>T3</b>	0,06 a ( $\pm 0,02$ )	0,51 a ( $\pm 0,25$ )
<b>T4</b>	0,07 a ( $\pm 0,02$ )	0,41 a ( $\pm 0,19$ )
<b>T5</b>	0,05 a ( $\pm 0,01$ )	0,35 a ( $\pm 0,16$ )
<b>T6</b>	0,05 a ( $\pm 0,02$ )	0,35 a ( $\pm 0,11$ )
<b>T7</b>	0,06 a ( $\pm 0,01$ )	0,19 a ( $\pm 0,11$ )
<b>T8</b>	0,12 b ( $\pm 0,01$ )	0,79 a ( $\pm 0,22$ )

\*Desvio padrão. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

Legenda: MPa = Mega Pascal.

Fonte: Do autor (2022).

A resistência à compressão de espumas de tanino em estudos como o de Tondi et al. (2009), variaram de 0,03 a 3,97 MPa. Como no trabalho de Santiago-Medina et al. (2018), onde desenvolveram espumas à base de taninos condensados do extrato de Quebracho e os resultados para resistência mecânica à compressão foram de 0,034 a 0,130 MPa e para módulo de elasticidade apresentaram valores entre 0,49 e 1,33 MPa. Quando comparado os valores encontrados neste trabalho com os apresentados nestes estudos os resultados estão de acordo.

Pan e Saddler (2013), produziram espumas de poliuretano com ligninas recuperadas pelo processo organosolv e *kraft* em concentrações de 25% a 70%, como substituto do polioli. Eles descobriram que a substituição do polioli por 25% de lignina reduziu a resistência à compressão da espuma em 40%, em comparação com a espuma de poliuretano pura sem lignina. No entanto, quando o teor de lignina foi aumentado para 60%, não houve uma queda adicional na resistência à compressão. Quando o teor de lignina foi superior a 60%, a

resistência à compressão diminuiu novamente, provavelmente devido à estrutura celular mais irregular resultante de um excesso de lignina, que enfraqueceu as reticulações. Os resultados mostraram que a lignina organosolv teve um desempenho muito melhor nas espumas do que a lignina *kraft*, pois teve uma melhor miscibilidade com o polioliol e poderia substituir mais polioliol, mantendo a mesma força.

Luo et al. (2020), utilizaram lignina *kraft* industrial como biopolioliol para substituir o dietilenoglicol parcial à base de petróleo (DEG) para sintetizar espumas rígidas de madeira-poliuretano (W-PU). A incorporação teve um aumento estatisticamente significativo para resistência a compressão, onde a espuma PU pura obteve valor de 0,33 MPa, já as espumas com PU com 5% e 10% de lignina obtiveram valores de 0,728 MPa e 0,690 MPa, respectivamente. Outra formulação utilizada para a produção das espumas foi com lignina e pó de madeira, para estas os resultados obtidos para resistência à compressão foram de 0,056 MPa para as espumas produzidas com PU e pó de madeira, já as espumas com PU, pó de madeira e lignina obteve resultado de 0,113 MPa. Os autores concluíram que esta melhoria dos resultados com a incorporação da lignina pode ser atribuída à maior densidade de reticulação das espumas que ela proporciona.

No trabalho de Varila et al. (2020), espumas à base de taninos e três tipos de lignina foram preparadas e caracterizadas, sendo lignina *kraft* de madeira de folhosas, coníferas e com modificação hidrotérmica. Os resultados obtidos para o teste de resistência mecânica à compressão foram de 0,036 MPa a 0,095 MPa e para módulo de elasticidade os valores encontrados ficaram entre 0,0019 e 0,070 MPa, onde os maiores resultados foram observados no tratamento correspondente as espumas produzidas com 50% de peso de taninos e lignina *kraft* de madeira de folhosas.

No trabalho de Issaoui et al. (2021), espumas fenólicas à base de lignina e taninos sem o uso de formaldeído e qualquer agente de expansão foram sintetizadas, sendo investigadas a influência de três tipos de catálise (ácida, alcalina e térmica) e diferentes temperaturas de cura (80, 100 e 120 °C) nas características das espumas. Neste trabalho observou-se que a resistência à compressão aumenta com a diminuição da temperatura de cura, onde a resistência à compressão máxima foi alcançada pelas formulações de catálise térmica curadas a 80 °C, atingindo 1,65 MPa.

Li et al. (2021), utilizaram tanino de *Myrica rubra* e *Acacia confusa* para desenvolver espumas fenólicas. Para estas espumas a resistência à compressão foi equivalente a  $0,183 \pm 0,034$  MPa, resultado este comparável às de outras espumas de tanino de densidade

semelhante, independentemente da diferença de formulações e processamento (BASSO et al. 2011; SZCZUREK et al. 2014).

No trabalho de Chen et al. (2022), espumas fenólicas retardadoras de chama, com isolamento térmico e desempenho de supressão de fumaça foram desenvolvidas utilizando tanino condensado de *Acacia mearnsii*. Como esperado, a resistência à compressão das espumas experimentais diminuiu à medida que sua densidade diminuiu, apresentando valores entre 0,20 e 0,34 MPa que segundo estes autores essas espumas à base de tanino apresentam potencial para aplicações na construção civil devido à sua leveza e propriedades mecânicas. Uma aplicação típica para essas espumas pode ser como camada central em estruturas tradicionais de construção “sanduíche”.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles de estudos anteriores sobre resistência mecânica à compressão de espumas fenólicas, é possível notar algumas diferenças significativas. Alguns fatores podem ter influenciado nesses resultados, como: 1) as espumas produzidas sem formaldeído em sua formulação, estudos anteriores como de Tondi & Pizzi (2009) e Link et al. (2011), relataram que espumas fenólicas produzidas com formaldeído apresentam melhorias nas propriedades do material, especialmente nas propriedades mecânicas. O uso de formaldeído está diretamente relacionado ao grau de reticulação da resina, e polímeros de tanino/álcool furfurílico reforçados com formaldeído são mais propensos a criar reticulações. Isso ocorre devido aos grupos metilol dos taninos condensados, que são metilados por formaldeído, sendo capazes de formar ligações covalentes com outros oligômeros flavonoides e/ou álcool furfurílico; 2) a lignina utilizada possui baixa reatividade, tendo menos grupos hidroxila acessíveis diminuindo a densidade de reticulação; 3) a lignina não era completamente miscível com o polioliol, não estando completamente dispersa na espuma, reduzindo a uniformidade da estrutura celular da espuma, e a falta de estrutura celular enfraqueceu a estabilidade e resistência das espumas produzidas; 4) as quantidades de catalizador e álcool furfurílico na formulação do material podem originar um polímero rígido e conseqüentemente mais frágil, fazendo com que as células se colapsem mais facilmente quando aplicado uma força sobre o material (TONDI et al. 2014).

#### 6.3.4 Friabilidade

A friabilidade é uma propriedade importante das espumas de baixa densidade. Espuma fenólica com densidade abaixo de  $0,100 \text{ g.cm}^{-3}$ , geralmente apresentam valores de friabilidade altos que resultam em problemas na produção e nas aplicações. De acordo com Shen et al.



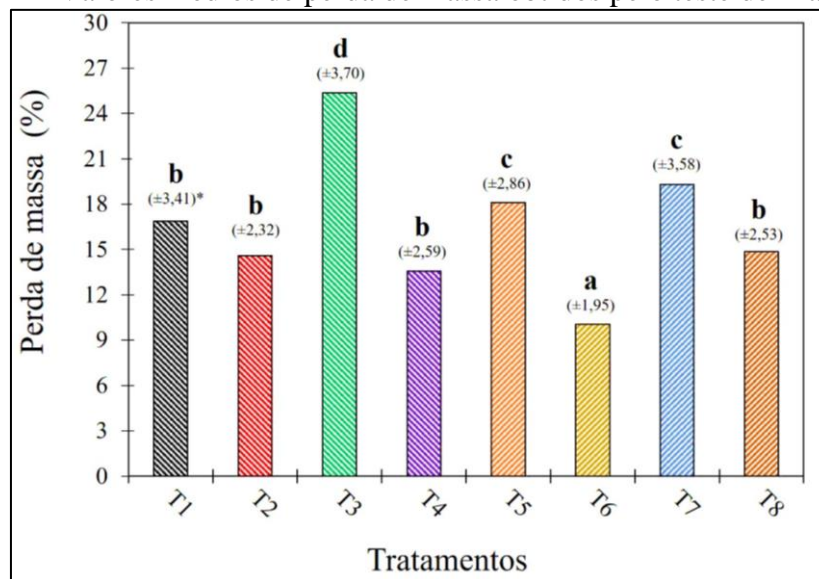
(2003), a suposta friabilidade da espuma fenólica resulta em possíveis problemas de poluição por poeira nas áreas de produção, bem como dificuldades na sua conexão com outros materiais.

Na Figura 14, são apresentados os valores médios de perda de massa obtidos através do teste de friabilidade das espumas fenólicas estudadas. De acordo com o teste de Scott-Knott a 5% de significância, os tratamentos T1, T2, T4 e T8 não apresentaram diferença estatística significativa, assim como os tratamentos T5 e T7.

Observou-se que a friabilidade das espumas variou entre 10,06% e 25,37% de perda de massa, sendo que a espuma do T3 apresentou a maior perda de massa (25,37%) em sua formulação utilizou-se como carga de reforço 1% de nanofibrilas de celulose como carga de reforço, indicando que a adição de nanofibrilas de celulose na formulação pode ter contribuído para uma diminuição na resistência da espuma.

Porém quando foi adicionado o aditivo glicerina em sua formulação (T4), esta perda de massa foi reduzida para 13,55%. Os resultados obtidos sugerem que a adição do aditivo glicerina às formulações das espumas fenólicas desempenha um papel importante como agente plastificante, melhorando a flexibilidade e a resistência da espuma a esforços mecânicos, resultando em uma redução da fragilidade. Além disso, a glicerina pode melhorar a aderência entre as partículas que compõem a espuma, aumentando sua coesão e resistência à ruptura. Esses efeitos positivos podem ser atribuídos às propriedades da glicerina, que é um líquido viscoso, higroscópico e miscível em água.

Figura 14 - Valores médios de perda de massa obtidos pelo teste de friabilidade.



\*Desvio padrão. Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2022).

Comparando com outros estudos da literatura, os resultados apresentados neste trabalho estão em conformidade com os resultados obtidos anteriormente. Orpin (2000), relatou em seu trabalho perda de massa de 15% a 25% em blocos isolantes de espuma fenólica, e Gardziella et al. (2000), relataram valor de perda de massa inferior a 30%.

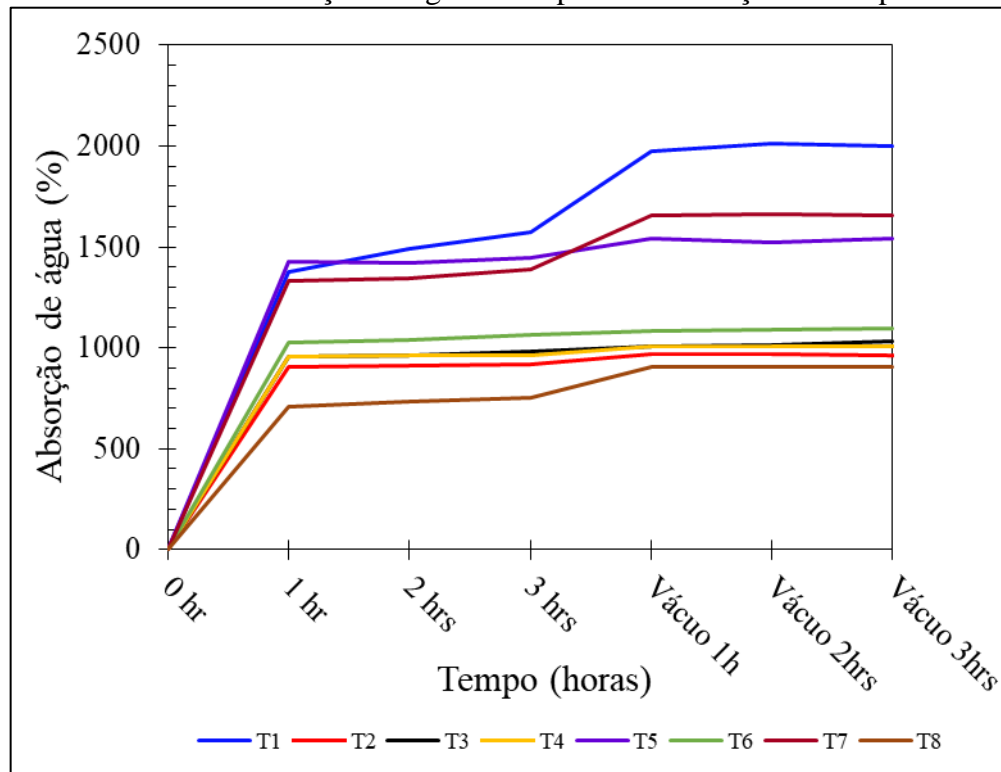
Li et al. (2019), produziram espumas com taninos de *Larix decidua* Mill. e observaram que ocorreu aumento da taxa de friabilidade com o aumento da quantidade de taninos na formulação das espumas, quando a quantidade de tanino aumentou de 10% para 30%, as taxas de friabilidade aumentaram de 17,6% para 22,57%. De acordo com estes mesmos autores este fenômeno pode ser atribuído à sua baixa densidade de reticulação, dificuldades durante a produção das espumas e morfologia celular.

#### 6.3.5 Absorção de água

Durante a imersão em água, a absorção de água das espumas foi avaliada pelo ganho percentual de massa em função do tempo. Na Figura 15, pode-se observar que houve um rápido aumento da absorção de água na primeira hora de imersão das amostras, sendo que os tratamentos T1 e T5 apresentaram os maiores valores com resultados de 1.374,10% e 1.426,00%, respectivamente. Entre a primeira hora de imersão até as 3 horas é possível observar uma estabilização gradual até as amostras serem submetidas a aplicação de vácuo por 1 hora, onde nota-se que os tratamentos T1, T5, T7 e T8 apresentam novamente aumento acentuado de absorção de água, diferente do que acontece com os tratamentos T2, T3, T4 e T6 que continuam praticamente estáveis.

Segundo Xi et al. (2020), a absorção de água está atrelada à morfologia celular das espumas. Fato esse foi observado neste trabalho, onde os valores de absorção de água são diretamente proporcionais aos valores de diâmetro médio das células, ou seja, quanto maior o diâmetro médio das células maior foram os valores de absorção de água. As micrografias obtidas por MEV revelaram que o tratamento T5, que apresentou maior absorção de água, exibiu uma parede celular mais fina e com diversas rupturas.

Figura 15 - Gráfico de absorção de água das espumas em função do tempo de imersão.



Fonte: Do autor (2022).

Xi et al. (2020), trabalharam com espumas a base de azeitona em pó e glixal e obtiveram comportamento semelhante, neste estudo os níveis de absorção de água aumentaram acentuadamente até a primeira medição (entre 350 e 450%), com tendência de estabilização nas medições seguintes.

Pelo fato de a lignina ser relativamente hidrofóbica, esperava-se que sua utilização na formulação das espumas fizesse com que a absorção de água fosse reduzida, o que não aconteceu. No trabalho de Luo et al. (2020), prepararam espumas compostas de madeira-poliuretano e os valores para absorção de água diminuíram com o aumento do teor de lignina, quando o dietilenoglicol foi substituído por 20% de lignina, a absorção de água foi reduzida em 38%.

Já no trabalho de Tondi et al. (2009), em que foi produzido espumas fenólicas com tanino condensado de *Acacia mearnsii*, observou-se que no tratamento em que se adicionou lignina hidroximetilada ocorreu maior absorção de água (aproximadamente 40%), podendo ser esse um fator positivo para as espumas no caso de sua utilização para espumas florais. Ainda, pensando na combinação entre a alta absorção de água da espuma e a alta tendência dos flavonóides, outro uso proposto para estas espumas fenólicas seria como eliminador de

metais pesados para soluções de água poluída, proposto também no trabalho realizado por Tondi et al. 2008.

### 6.3.6 Ângulo de contato

Os valores dos ângulos de contato, determinados por meio do método da gota séssil, são apresentados na Tabela 7.

O ângulo de contato representa o valor em graus que uma substância líquida, no caso água, forma na superfície de um material. Essa propriedade avalia a hidrofobicidade do material. Um ângulo de contato superior a 90° indica que o líquido não molha a superfície, sendo considerado hidrofóbico. Um ângulo inferior a 90° indica que o líquido molha o material, sendo classificado como hidrofílico. Um ângulo de contato de 0° indica uma completa molhabilidade da superfície pelo líquido (STEIGLEDER, 2010).

Tabela 7 - Ângulo de contato das espumas à base de Lignina *kraft* e taninos de *Stryphnodendron adstringens*.

Tratamentos	Ângulo de contato [°]
<b>T1</b>	62,4 a ( $\pm 15,0$ )*
<b>T2</b>	59,6 a ( $\pm 12,7$ )
<b>T3</b>	64,1 a ( $\pm 13,1$ )
<b>T4</b>	44,8 a ( $\pm 11,9$ )
<b>T5</b>	51,3 a ( $\pm 15,7$ )
<b>T6</b>	51,7 a ( $\pm 13,9$ )
<b>T7</b>	49,3 a ( $\pm 14,0$ )
<b>T8</b>	54,2 a ( $\pm 12,8$ )

\*Desvio padrão. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2022).

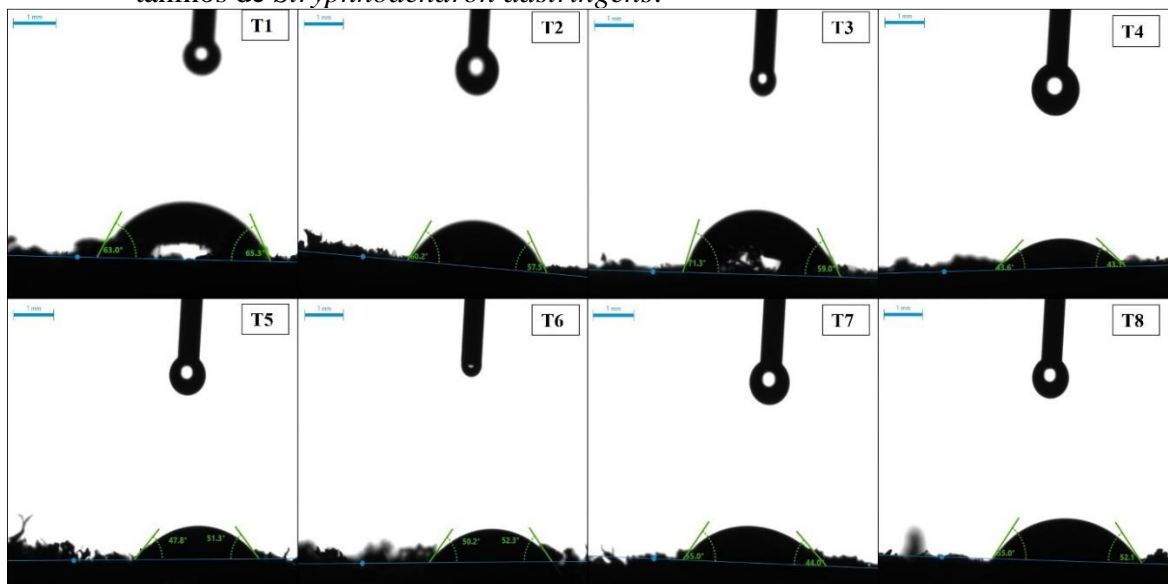
Todos os resultados obtidos para ângulo de contato foram menores que 90°, assim sendo considerado um material hidrofílico, ou seja, que tem afinidade com água. De acordo com o teste de Scott-Knott a 5% de significância, todos os tratamentos não mostraram diferença estatística para os valores de ângulo de contato entre as espumas.

O comportamento hidrofílico das espumas pode estar relacionado com a presença de vários grupos OH dos taninos, que estão disponíveis para formar ligações de hidrogênio com a água. Além disso, a lignina *kraft*, que também está presente na composição das espumas, pode contribuir para a hidrofiliabilidade devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura, como foi observado na análise FTIR (conforme seção 6.3.8).

Na Figura 16 é possível visualizar o comportamento da gota de água na superfície das espumas, sendo perceptível a diferença de angulação para a formulação contendo maior porcentagem de lignina *kraft*, sendo eles os tratamentos T1, T2 e T3 que apresentaram os maiores valores obtidos de 64,1°, 59,6° e 64,1°, respectivamente, com exceção do T4 que apresentou o menor valor de ângulo de contato (44,8°) entre os tratamentos.

Em um estudo realizado por Rangel et al. (2016), foram produzidas espumas utilizando taninos de Acácia negra padrão e taninos de Acácia negra enxertados em óleo, e os ângulos de contato encontrados foram de 94,06° e 128,09°, respectivamente. Esses valores são maiores de 90°, o que indica que as espumas produzidas são hidrofóbicas.

Figura 16 - Gota de água depositadas sobre a superfície da espuma à base de Lignina *kraft* e taninos de *Stryphnodendron adstringens*.



Fonte: Do autor (2022).

### 6.3.7 Exposição direta à chama

A medição desta propriedade é interessante, uma vez que essas espumas podem ser materiais adequados para isolamento térmico industrial em condições severas. Na Tabela 8 estão apresentados os valores de perda de massa e tempo de extinção da incandescência.

Todas as espumas se mostraram autoextinguível, a ignição não ocorreu em nenhuma das formulações, como também fumaça não foi observada. A perda de massa ocorre devido à liberação de solventes, de água e queima das superfícies, neste trabalho os valores de perda de massa variaram de 6,72% a 68,66%, sendo que de acordo com o teste de Scott-Knott 5% de

significância, os tratamentos T1 e T7 não mostraram diferença estatística significativa, assim como entre os tratamentos T3, T5, T6 e T8.

Tondi et al. (2009), testaram espuma preparadas com taninos comercial de *Acacia mearnsii*, as amostras foram submetidas à chama de um queimador de Bunsen e a perda de peso do material foi de 80% após 2 min para exposição direta.

Tabela 8 - Valor de perda de massa e tempo de extinção obtidos no teste de resistência ao fogo.

<b>Tratamento</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Tempo de extinção (s)</b>
<b>T1</b>	6,72 a ( $\pm 20,75$ )*	20
<b>T2</b>	53,94 c ( $\pm 12,97$ )	19
<b>T3</b>	23,95 b ( $\pm 8,13$ )	19
<b>T4</b>	68,66 d ( $\pm 29,34$ )	28
<b>T5</b>	22,74 b ( $\pm 18,35$ )	32
<b>T6</b>	23,44 b ( $\pm 19,47$ )	41
<b>T7</b>	14,36 a ( $\pm 22,12$ )	31
<b>T8</b>	36,28 b ( $\pm 24,72$ )	35

\*Desvio padrão. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2022).

Poucas áreas brilhantes foram observadas e nenhuma permaneceu alguns segundos após a remoção da fonte de fogo, quanto ao tempo de extinção da incandescência o maior tempo observado foi para o tratamento T8 de 35 segundos. Os tratamentos T1, T2, T3 e T4 que apresentam em sua formulação maior quantidade de lignina *kraft* apresentaram valores de tempo de extinção menores que os tratamentos que possuem maior concentração de taninos.

Os tratamentos com maior quantidade de lignina apresentam valores menores de tempo de extinção da incandescência devido a lignina ser um polímero fenólico que, assim como os taninos, apresenta características de retardante de chama. No entanto, em altas concentrações, a lignina pode interferir na formação da rede de ligações cruzadas na estrutura da espuma, juntamente com a alta proporção de grupos hidroxila, o que a torna mais reativa em condições de alta temperatura, o que pode afetar negativamente a sua resistência ao fogo. Já os tratamentos com maior concentração de taninos apresentam maior tempo de extinção de incandescência, pois os taninos são polímeros fenólicos que apresentam alta resistência ao fogo e baixa inflamabilidade, tornando as espumas mais resistentes a incêndios.

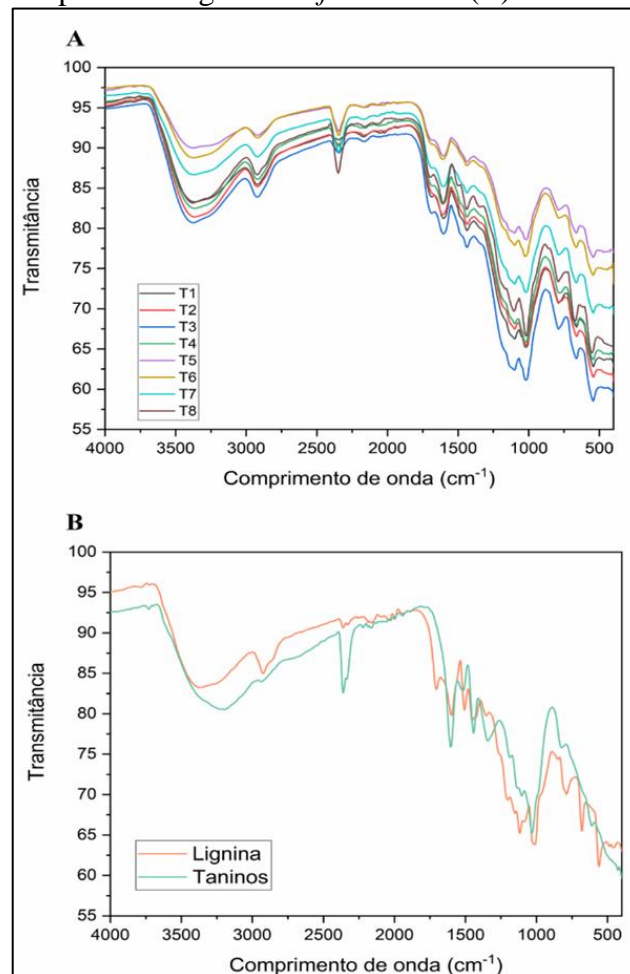
Tondi et al. (2009b), observaram que uma espuma à base de tanino, submetida a 20 segundos de exposição direta à chama de um queimador de Bunsen precisa de cerca de 60 segundos após a retirada da chama antes de se extinguir automaticamente no ar.

Características estas interessantes para aplicações das espumas fenólicas onde a resistência ao fogo é crítica, principalmente como isolantes e materiais estruturais em edifícios e em locais que necessitam materiais corta fogo (SAZ-OROZCO et al. 2014).

### 6.3.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 17, são apresentados os espectros de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) de todas as espumas produzidas, bem como dos seus componentes lignina kraft e taninos. Além disso, na Tabela 9, são fornecidas as atribuições dos picos das bandas identificados a partir do espectro FTIR, de acordo com as referências Oo; Kassim e Pizzi (2009) e Tondi e Petutschnigg (2015). Essas análises têm como objetivo investigar as possíveis mudanças nos grupos funcionais que ocorrem durante as reações envolvidas na preparação das espumas.

Figura 17 - Espectros FTIR dos tratamentos produzidos das espumas fenólicas (A) e espectros FTIR dos componentes lignina *kraft* e taninos (B).



Fonte: Do autor (2023).

Tabela 9 - Atribuições das bandas obtidas a partir do espectro FTIR.

Taninos	Lignina e tratamentos	Atribuição de bandas
3205	3380	Estiramento O–H
-	2925	Estiramento O–H. Estiramento C–H. Alifáticos
2344	2344	Estiramento N=C=O
2165	2165	Estiramento C=C=N
-	1698	Estiramento C=O. Carbonila. Ácido gálico e elágico
1602	1602	Estiramento C=C. Aromáticos. Flavonóides
-	1438	Ligação C–H. Aromáticos. o e elágico. Flavonóides e Catequina
1340	-	Estiramento C–O. Ácido gálico e elágico
1126	1126	Ligação C–H. Fenólicos. Pirocatecol e Hidroquinona
1022	1022	Estiramento C=C. Hidroquinona, Glucose, Pirogalol.
-	790	Ligação C–H Aromático. Pirocatecol, Flavona, Flavanol, ácido elágico. Resorcinol. Epicatequina.
-	671	Ligação C–O. Ligação C–C–C Aromático. Ácido gálico, Catequina, Resorcinol.
-	545	Ligação C–H. Aromático. Ligação C–C–C–O. Ácido gálico e elágico. Resorcinol, Pirocatecol.

Fonte: Oo et al. (2009); Tondi e Petutschnigg (2015).

As bandas nas faixas de 3205 a 3380  $\text{cm}^{-1}$  de comprimento de onda estendendo-se até a banda 2925  $\text{cm}^{-1}$  representam o grupo –OH ligado a H, que foi atribuída aos grupos hidroxila nas estruturas alifáticas e fenólicas devido ao caráter fenólico das espumas, observado também no trabalho de Issaoui et al. (2021). Este pico é comum a todas as amostras, exceto na amostra de taninos, que o pico se apresenta deslocado em forma de estiramento provavelmente devido às características orgânicas do composto (BARBOSA, 2007).

Suttaphakdee et al. (2022), em seu trabalho variou métodos de desidratação de resol de lignina anterior à síntese da espuma. Após a cura, todos os tratamentos mostraram uma banda de absorção do grupo hidroxila, corroborando com a hipótese de que estes picos possam ser característicos de espumas fenólicas. Picos na região de 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  aparecem também nos estudos com espumas de Hu et al. (2012), onde observaram o alongamento da banda de absorção de vibração em 3348,2  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a grupos hidroxila, no trabalho de Chen et al. (2020), picos entre 3500 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos à vibração de estiramento –OH.

As próximas bandas com picos consideráveis entre 2344 e 2165  $\text{cm}^{-1}$  são comuns a todos os tratamentos e apresentam atribuições de bandas de estiramento N=C=O e C=C=N. Essas bandas fornecem informações estruturais das espumas fenólicas, uma vez que as duplas ligações são responsáveis pela formação de uma rede tridimensional de ligações químicas que



conferem estabilidade à estrutura da espuma. Essa estabilidade é resultado da força das ligações covalentes, que são mais fortes do que as ligações intermoleculares (ZHANG et al. 2019).

Os picos em 1602 e 1126  $\text{cm}^{-1}$  dos taninos confirmam sua presença na estrutura das espumas, devido a representarem a presença de flavonóides e anéis aromáticos. De acordo com Paiva et al. (2002) e Mori et al. (2003), os taninos condensados, são oligômeros constituídos por unidades repetitivas de flavonóides, com peso molecular variado, em vários graus de condensação, podendo ser flavonóides poliméricos como catequina e galocatequina, além de poderem ser representados no espectro por ácido gálico. Se forem taninos hidrolisáveis, as quantidades de ácido gálico são maiores ainda (VARILA et al. 2020). Ainda em tanino, observam-se picos em 1340 e 1022  $\text{cm}^{-1}$ , que provavelmente se trata apenas de estiramentos C-O e C=C.

Quanto a lignina e tratamentos, picos em 1602, 1348, 1126, 790, 671 e 545  $\text{cm}^{-1}$  de comprimento de onda confirmam a funcionalidade da lignina. Segundo os autores Sarkar e Adhikari (2001), Paiva e Frollini (2006), Doherty et al. (2007) e Pérez et al. (2009) a lignina possui em sua estrutura anéis aromáticos do tipo fenólicos, podendo aparecer no espectro tanto como fenólicos ou anéis aromáticos. Além do que, as ligações mais comuns na estrutura da lignina são as ligações  $\alpha$  e  $\beta$  -O-4 éter, grupos OH alifáticos e fenólicos (VARILA et al. 2020).

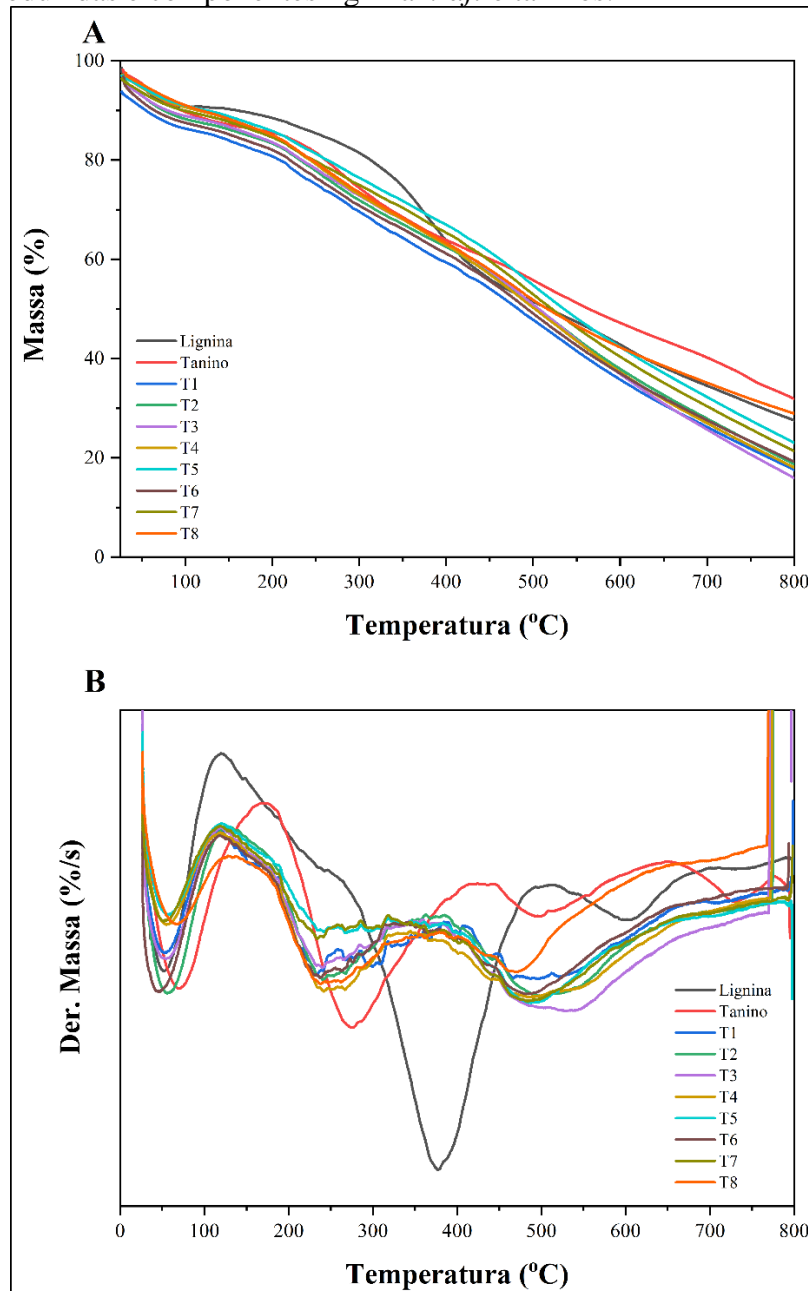
Comparando-se os tratamentos T3 e o T5, pode-se observar diferenças na intensidade dos picos ao longo do espectro. No tratamento T1, T2, T3 e T4 observa-se que os teores de lignina adicionados foram maiores do que os demais tratamentos, o que gera a hipótese de que a presença de lignina possivelmente acentuou a intensidade dos picos ali presentes, já que nos demais tratamentos onde maior quantidade de taninos foram adicionados não tiveram considerável aumento de intensidade.

A presença ou ausência dos demais componentes da formulação aparentemente não proporcionou diferenças conclusivas no espectro, não tendo diferença significativa entre os picos, evidenciando assim que estes componentes não alteraram a capacidade/funcionalidade das espumas, fato este que é esperado quando se trabalha com diversas formulações, ficando evidente a ação apenas dos compostos de interesse, no caso lignina e taninos.

### 6.3.9 Análise termogravimétrica (TGA)

As propriedades de resistência térmica das espumas fenólicas produzidas e de seus componentes lignina *kraft* e taninos foram avaliadas pela técnica de análise gravimétrica térmica (TGA), assim, as curvas TGA (A) e DTGA (B) são mostradas na Figura 18.

Figura 18 - Gráfico TGA (A) e derivadas correspondentes (B) das espumas fenólicas produzidas e componentes lignina *kraft* e taninos.



Fonte: Do autor (2023).

As curvas TGA/DTGA obtidas para a lignina, taninos e tratamentos mostram quatro estágios de decomposição na faixa de temperatura de estudo (30–800 °C). No primeiro estágio, que ocorreu entre as temperaturas de 30 a 110 °C, a perda de massa envolvida aconteceu devido a perda da umidade nas amostras adsorvida quimicamente.

No segundo estágio, entre 110 °C a 310 °C, os picos que aparecem próximos aos 250 °C para todos os tratamentos provavelmente dizem respeito à severa remoção da água presa quimicamente as estruturas, chamada de água ligada (LI et al. 2019). Estes picos podem ser influenciados devido a presença de grupos hidroxila, que estão presentes nas formulações dos tratamentos, porém em menores quantidades. De acordo com os resultados do FTIR, (FIGURA 17), pode-se observar a presença de grupos hidroxila nos tratamentos, na lignina e nos taninos. Ainda neste estágio, em torno de 100 a 150 °C pode-se observar o início da transição vítrea da lignina (CHEN et al. 2014), depois desta temperatura a lignina tende a derreter e se completa próximo a temperatura de 210 °C. Han et al. (2019), em seu trabalho com caracterização de lignina na pré-pirólise encontrou valores próximos a 210 e 250 °C para pirólise da lignina, estando de acordo com os resultados observados neste estudo.

O terceiro estágio (310 a 450 °C) demonstra um pico de ombro para os tratamentos que é atribuído principalmente pela decomposição parcial de grupos carboxílicos e anidridos (YAN et al. 2018a). A máxima perda de massa para a lignina foi observada em torno de 380 °C, correspondendo à pirólise da mesma, ou seja, ela foi carbonizada. Nesse ponto a maioria dos grupos funcionais foram decompostos e essa perda de massa abrupta acontece rapidamente, pois ocorrem inúmeras quebras de ligações, como por exemplo ligações C-C, ligações com éter, liberação de gases de moléculas, entre outros eventos (SUN et al. 2007). Yan et al. (2021b), em seu estudo com lignina *kraft* obteve picos de carbonização em 390 °C, muito próximo ao encontrado neste estudo. Para o tanino, a maior perda de massa ocorreu em torno dos 270 °C, ocasionada assim como no caso da lignina, por rompimento abrupto de inúmeras ligações químicas.

No último estágio (450 a 600 °C), próximo a 450/500 °C pode-se observar uma perda de massa em basicamente todos os tratamentos. Esta perda de massa possivelmente se trata do ponto de carbonização das espumas, com destaque para o T8 que em sua composição possui maior quantidade de taninos em relação a lignina junto com glicerina e nanofibras de celulose, este tratamento apresentou a menor perda de massa de acordo com os dados. Apesar das formulações apresentarem na composição taninos e lignina, esse ponto de pirólise em temperatura mais elevada provavelmente ocorre devido ao mix de composto das formulações. Picos nesta temperatura são ausentes para lignina e taninos, pois já ocorreram.

## 7. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Os componentes principais 1 e 2 (PC1 e PC2) explicam juntos 68,6% da variação total dos dados, indicando que esses dois componentes são os mais relevantes na explicação das variações nos dados. A Tabela 10 possui os valores de autovetores dos componentes principais.

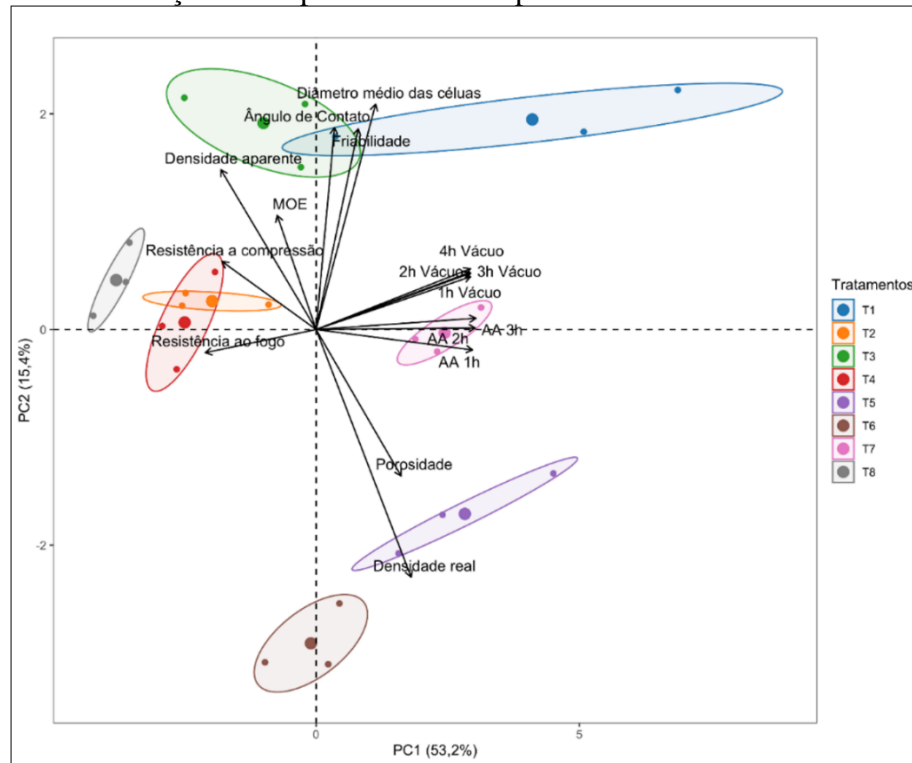
Na Figura 19, é possível observar que as variáveis densidade aparente, MOE e resistência mecânica à compressão estão negativamente correlacionados com a porosidade e densidade real, ou seja, quanto menor a porosidade e densidade real, maior será a densidade aparente, MOE e resistência à compressão. Além disso, os tratamentos T3 e T6 apresentaram comportamentos discrepantes em relação ao diâmetro médio das células, friabilidade e ângulo de contato. Essa relação pode ser explicada pelo fato de que quanto maior for o diâmetro médio das células, maior serão os valores de friabilidade e ângulo de contato. O mesmo padrão pode ser observado nos tratamentos T1 e T5 em relação a friabilidade e densidade real, que apresentaram correlação negativa.

Tabela 10 - Valores de autovetores dos componentes principais.

	Loadings				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
<b>Densidade aparente</b>	-0.5869849	0.4808472	0.51164039	0.15869486	0.014729648
<b>Densidade real</b>	0.5854312	-0.7449145	-0.06496471	0.09777107	-0.062260612
<b>Porosidade</b>	0.5234154	-0.4404822	-0.65268512	-0.19055285	0.210676872
<b>Diâm. médio das células</b>	0.3665334	0.6777580	0.07736270	-0.28642830	0.381849425
<b>AA 1h</b>	0.9641144	-0.0615464	0.16318973	-0.02369216	-0.093574816
<b>AA 2h</b>	0.9804621	0.0045642	0.14378956	0.03209511	-0.025558216
<b>AA 3h</b>	0.9844908	0.0338303	0.13775267	0.04936533	-0.008198654
<b>AA 1h Vácuo</b>	0.9519263	0.1589916	0.15208486	0.18197731	0.037416338
<b>AA 2h Vácuo</b>	0.9473656	0.1719134	0.14799815	0.18333342	0.057200244
<b>AA 3h Vácuo</b>	0.9524849	0.1693885	0.13983631	0.17664548	0.043984628
<b>AA 4h Vácuo</b>	0.9507720	0.1828574	0.13122503	0.17469101	0.057649396
<b>Resistência a compressão</b>	-0.5789412	0.2043735	-0.15993429	0.66197909	0.092802646
<b>MOE</b>	-0.2397873	0.3432805	-0.47263786	0.62948965	-0.076230920
<b>Friabilidade</b>	0.2598245	0.6039254	-0.19966479	-0.32715663	-0.636023916
<b>Resistência ao fogo</b>	-0.6825444	-0.0696363	0.60123822	-0.22933476	0.137927089
<b>Ângulo de Contato</b>	0.1132894	0.6074594	-0.60833198	-0.31055193	0.234278365
<b>Variância (%)</b>	53,18	15,37	11,66	8,6	4,42
<b>Variância acumulada (%)</b>	53,18	68,55	80,21	88,81	93,23

Fonte: Do autor (2023).

Figura 19 - Análise PCA das propriedades físicas, químicas e mecânicas usadas para caracterização das espumas fenólicas produzidas.



Fonte: Do autor (2023).

Além disso, foi possível identificar que as propriedades de resistência mecânica à compressão e resistência ao fogo apresentaram maiores correlações nos tratamentos T2, T4 e T8. Já a absorção de água sob pressão atmosférica e com aplicação de vácuo, que estão mais relacionadas ao tratamento T7, apresentaram correlação negativa com essas propriedades.

Baseado nos loadings permitiu identificar que as variáveis absorção de água em 1h, 2h, 3h e absorção de água quando submetido a vácuo 1h, 2h, 3h, bem como resistência ao fogo, foram as responsáveis pela separação que ocorreu em PC1. Já as variáveis densidade aparente, diâmetro médio das células, friabilidade e ângulo de contato foram responsáveis pela separação que ocorreu em PC2.

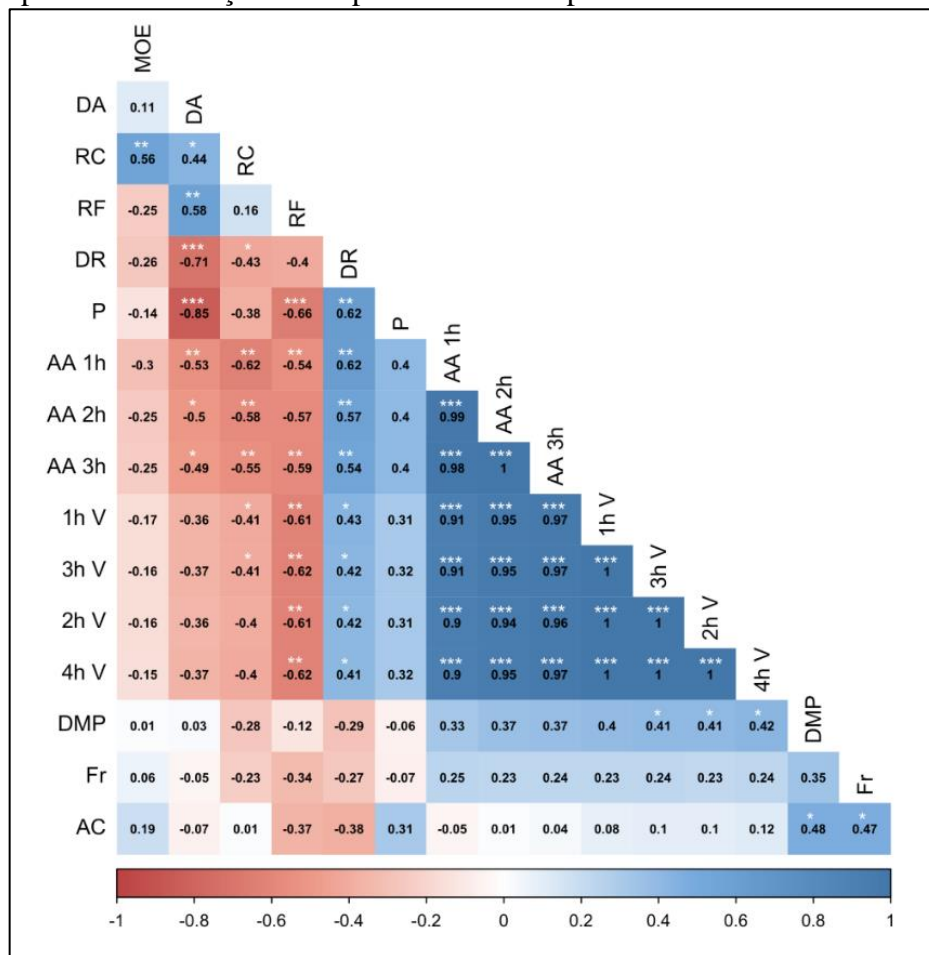
## 8. CORRELAÇÃO DE PEARSON

A correlação de Pearson é uma medida estatística que mede a relação linear entre duas variáveis. Quando o coeficiente de correlação é positivo, significa que as variáveis estão relacionadas de maneira direta, ou seja, quando uma aumenta, a outra também aumenta. Já quando o coeficiente de correlação é negativo, as variáveis estão relacionadas de maneira inversa, ou seja, quando uma aumenta, a outra diminui.

A matriz de correlação de Pearson (FIGURA 20) mostra que existe correlação positiva entre o módulo de elasticidade e resistência a compressão; entre densidade aparente e resistência ao fogo; assim como entre a densidade real, porosidade, absorção de água em 1h, 2h e 3h sob pressão ambiente. Isso indica que essas variáveis estão diretamente relacionadas.

Por outro lado, o módulo de elasticidade, densidade aparente, resistência mecânica à compressão e a resistência ao fogo apresentaram correlações negativas com a grande maioria das variáveis estudadas. A maior correlação negativa é entre a densidade aparente e a porosidade (-0,85), indicando que quando a densidade aparente aumenta, a porosidade diminui, e vice-versa.

Figura 20 - Correlação de Pearson entre as propriedades físicas, químicas e mecânicas usadas para caracterização das espumas fenólicas produzidas.



Legenda - MOE: Módulo de elasticidade; DA: Densidade aparente; RC: Resistência à compressão; RF: Resistência ao fogo; DR: Densidade real; P: Porosidade; AA 1h: Absorção de água em 1h em pressão ambiente; AA 2h: Absorção de água em 2h em pressão ambiente; AA 3h: Absorção de água em 3h em pressão ambiente; AA 1h V: Absorção de água em 1h sob vácuo; AA 3h V: Absorção de água em 3h sob vácuo; AA 2h V: Absorção de água em 2h sob vácuo; AA 4h V: Absorção de água em 4h sob vácuo; DMP: Diâmetro médio dos poros; Fr: Friabilidade; AC: Ângulo de contato. (\*) a correlação é significativa a um nível de 0,05; (\*\*) a correlação é significativa a um nível de 0,01; (\*\*\*) a correlação é significativa a um nível de 0,001.

Fonte: Do autor (2023).

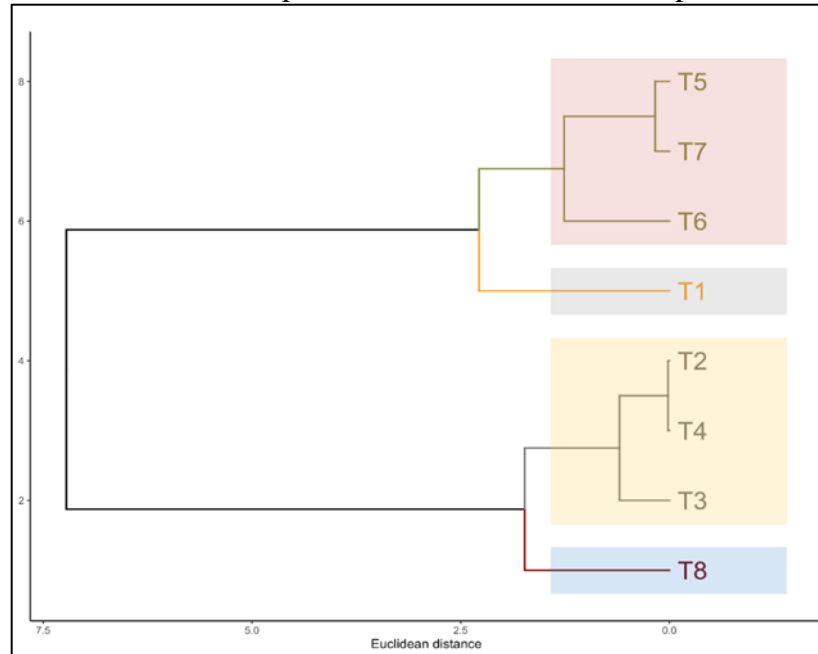
As correlações entre as variáveis estudadas podem ser explicadas pela natureza dos materiais e das propriedades físicas, químicas e mecânicas que foram avaliadas. Por exemplo, é esperado que o módulo de elasticidade e a resistência à compressão estejam positivamente correlacionados, já que ambos medem a capacidade do material de resistir à deformação. Da mesma forma, era esperado uma correlação positiva entre a densidade aparente e a resistência ao fogo, uma vez que uma densidade aparente maior pode indicar uma maior concentração de material combustível, o que levaria a uma maior resistência ao fogo considerando que a diminuição da porosidade pode dificultar a entrada de oxigênio necessário para sustentar a queima, resultando em uma maior resistência ao fogo.

A matriz de correlação de Pearson também mostra que existe correlação significativa, em nível de 1% a 5%, entre, praticamente, todas as variáveis estudadas. O que indica que a análise multivariada de variância é a melhor nessa situação.

## **9. ANÁLISE DE AGRUPAMENTO HIERÁRQUICO (HCA)**

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) é uma técnica estatística que agrupa amostras com características semelhantes. Na Figura 21, a HCA foi utilizada para agrupar os tratamentos de espumas fenólicas com base em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Por meio da análise estatística, os dados foram agrupados em 4 grupos, e observa-se que os tratamentos T2, T3 e T4, que foram produzidos com maior quantidade de lignina, formaram um único cluster devido às suas características semelhantes. Isso sugere que a lignina tem uma influência significativa nas propriedades das espumas fenólicas. Observando as diversidades intragrupo, os tratamentos T2 e T4 mostraram uma pequena diferença em relação ao tratamento T3.

Figura 21 - Análise HCA para os testes realizados nas espumas fenólicas.



Fonte: Do autor (2023).

Outro cluster formado foi a partir dos tratamentos T5, T6 e T7 produzidos com maior quantidade de taninos, sugerindo que os taninos também têm um papel importante nas propriedades das espumas fenólicas. Os tratamentos T5 e T7 foram mais semelhantes dentro deste cluster.

Os outros dois clusters formados foram dos tratamentos T1 e T8 que formaram cluster separado dos outros, indicando que eles apresentaram características bastante distintas em relação aos outros tratamentos. Uma possível explicação para essa separação é que o tratamento T1 não possui aditivos ou carga de reforço em sua formulação, enquanto o tratamento T8 utiliza tanto aditivos quanto carga de reforço (glicerina e nanofibrilas de celulose). Esses resultados sugerem que diferentes composições das espumas fenólicas podem levar a diferentes propriedades, possibilitando a produção de materiais com características específicas para aplicações variadas.

## 10. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que é possível utilizar a lignina *kraft* de *Eucalyptus* sp e os taninos das cascas da espécie *Stryphnodendron adstringens* para a produção e caracterização de espumas utilizando-os como fontes fenólicas. Sendo interessante



principalmente pelo fato de utilizar a lignina e taninos sem qualquer modificação química que é economicamente e ambientalmente mais favorável.

O resultado mais favorável foi obtido pelo tratamento 8, que utilizou 64 g de lignina, 48 g de tanino, glicerina e nanofibrilas de celulose em sua formulação. As espumas produzidas com essa composição apresentaram morfologia mais homogênea, com menos rupturas, com maior número de células fechadas e paredes mais espessas. Além disso, sua resistência à compressão foi superior em relação aos demais resultados obtidos.

A incorporação de glicerina como aditivo e nanofibrilas de celulose como carga de reforço nas diferentes formulações resultou em uma melhoria nas propriedades físicas e mecânicas das espumas fenólicas. A adição do aditivo glicerina às formulações das espumas fenólicas também reduziu a fragilidade do material. Essas melhorias nas propriedades indicam que a adição destes componentes podem ser uma estratégia promissora para a produção de espumas fenólicas com melhores propriedades físicas e mecânicas.

Quanto a resistência ao fogo as espumas mostraram comportamento autoextinguível e nenhum gotejamento ou propagação de fogo foi observado, tornando-as adequadas para uso como material corta fogo na construção civil.

As análises de espectros de FTIR das amostras de lignina *kraft* e taninos de Barbatimão mostraram bandas de absorção características, indicando a presença de grupos funcionais específicos nas moléculas. Na análise de TG, a decomposição térmica das amostras ocorreu em diferentes faixas de temperatura, dependendo de suas composições químicas e estruturas moleculares. Observou-se que a lignina *kraft* apresentou maior estabilidade térmica em comparação com os taninos.

Inúmeras variações de espumas fenólicas estão sendo investigadas, mas ainda grandes desafios vêm sendo enfrentados principalmente em relação à sua fragilidade. Com base nos resultados encontrados neste trabalho e os estudos já desenvolvidos, foi possível observar que as propriedades finais das espumas dependem de muitos fatores, como por exemplo, a temperatura de cura utilizada, modo de produção das espumas e principalmente os componentes e quantidades utilizados na formulação das espumas. Desta forma as propriedades podem ser ajustadas de acordo com a aplicação final para a qual as espumas fenólicas são preparadas, aumentando o interesse industrial e tornando-as concorrente potencial como alternativa natural às espumas sintéticas derivadas do petróleo, já que os materiais necessários para a preparação desta estrutura de espuma a base de lignina *kraft* e taninos são abundantes e renováveis.

## 11. RECOMENDAÇÕES

Algumas possíveis recomendações para próximos trabalhos nessa área poderiam incluir:

- Estabelecer um protocolo para produção das espumas, incluindo tempo e velocidade na homogeneização da mistura;
- Explorar outras formas de expansão e temperatura de cura;
- Investigar de forma mais aprofundada os efeitos de diferentes concentrações de glicerina e nanofibrilas de celulose nas propriedades das espumas fenólicas, a fim de determinar a dosagem ótima para obter as melhores propriedades;
- Avaliar as propriedades de isolamento térmico e acústico das espumas fenólicas produzidas;
- Realizar análise de emissão de formaldeído;
- Realizar um estudo sobre a viabilidade econômica da produção de espumas fenólicas em escala comercial;
- Investigar a biodegradabilidade das espumas fenólicas, considerando o impacto ambiental do material ao final de sua vida útil.

## REFERÊNCIAS

- ABDELMOULEH, M. *et al.* Interaction of silane coupling agents with cellulose. **Langmuir**, v. 18, 3203–3208, 2002.
- ABDELMOULEH, M. *et al.* Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading. **Compos Sci Technol**, 67(7–8):1627–39, 2007.
- ABDELWAHAB, N. A.; NASSAR, M. A. Preparation, optimisation and characterisation of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive. **Pigment & Resin Technology**, London, v. 40, n. 3, p. 169-174, 2011. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292343700004 >. Acesso em: 23 mai. 2022.
- ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Semana Nacional da Ciência e Tecnologia**. Outubro de 2011. Disponível em: Acesso em: maio 2019.
- AGUILAR, R. *et al.* Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 309–318, dez. 2002.
- ALMEIDA, S. D. *et al.* Cerrado: espécies vegetais úteis. **Planaltina: Embrapa-CPAC**, v. 464, 1998.
- ALVAREZ, V. A.; FRAGA, A. N.; VÁZQUEZ, A. Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 4007-4016, 2004.
- AMARAL-LABAT, G. A. *et al.* Environment-friendly soy flour-based resins without formaldehyde. **J Appl Polym Sci**, 108: 624-632, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C421-00**: Standard Test Method for Tumbling Friability of Preformed Block-Type Thermal Insulation. Philadelphia: ASTM International, 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D1621-10**: Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics. Philadelphia: ASTM International, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D1622-03**: Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics. Philadelphia: ASTM International, 2003.
- ARAUJO, E. S. *et al.* Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. **Journal cleaner production**, 280: 124324, 2021.
- ARBENZ, A.; AVEROUS, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2626-2646, 2015.
- ASHIDA KY, IWASAKI K. Thermosetting foams. In: Landrock AH, editor. Handbook of

plastic foams: types, properties, manufacture and applications. New Jersey: **Noyes Publications**, p. 13–220, 1995.

AUAD, M. L., ZHAO, L., SHEN, H., NUTT, S. R., AND SORATHIA, U. “Flammability properties and mechanical performance of epoxy modified phenolic foams,” *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 1399-1407. 2007.

BARBEHENN, R.V. *et al.* Ellagitannins have greater oxidative activities than condensed tannins and galloylglucoses at high pH: potential impact on caterpillars, *J. Chem. Ecol.* v. 32, 2253–2267, 2006.

BARBOSA, A. P. **Modificação química de taninos de acácia negra (*Acacia mearnsii*) para aplicação como adesivos.** 1990. 196 f. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

BARBOSA, L. C. de A. Introdução à Espectroscopia no Infravermelho. In: Espectroscopia no Infravermelho, **Editora UFV**, ed.1, p. 15-59. 2007.

BASSO, M.C. *et al.* Alkaline tannin rigid foams. **J. Renew. Mater.** p. 182–185, 2014a.

BASSO, M.C. *et al.* First tools for tannin-furanic foams design. **Bioresources.** p. 5233–5241, 2015.

BASSO, M.C. *et al.* Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation. **Adv. Mat. Lett.**, p. 378–382. 2011.

BASSO, M.C. *et al.* Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde. **Ind. Crops Prods.** p. 17–22. 2013a.

BASSO, M.C.; PIZZI, A.; CELZARD, A. Influence of formulation on the dynamics of preparation of tannin based foams. **Ind. Crops Prod.** 2013, 51, 396–400, 2013b.

BENVIDO, S. F. *et al.* Avaliação da atividade antibacteriana in vitro do extrato hidroalcolólico de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville sobre isolados ambulatoriais de *Staphylococcus aureus*. **Revista Brasileira de Análise Clínica**, Fortaleza, v. 42, n.1, p. 27-31, 2010.

BHATTACHARYA, A.; CALMIDI, V.V.; MAHAJAN, R.L.; Thermophysical properties of high porosity metal foams. **Int. J. Heat Mass Transfer.** v. 45, p. 1017–1031, 2002.

BIASETTO, L. *et al.* Gas permeability of microcellular ceramic foams. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 46, p. 3366–3372, 2007.

BONFATTI JÚNIOR, E. A. **Caracterização das propriedades anatômicas, química e densidade da espécie *Bambusa vulgaris* Schrad. ex. J.C.Wendl., para a produção de celulose kraft com diferentes cargas de álcali.** 2010, 67f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Florestal), Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

BRANDÃO, A. B. B. **O uso do licor negro como fonte de energia para uma indústria de polpa e papel.** 2015. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Industrial Madeireira), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

CARDOSO, M. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). 61 p. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

CARREIRO, M. R. M. **Análise energética e ambiental do processamento do licor negro gerado em fábricas de celulose e papel.** 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

CELZARD, A. *et al.* Latest progresses in tannin-based cellular solids. **Journal of Cellular Plastics**, v. 51, p. 89-102. 2015.

CHEN, X. *et al.* Ambient Temperature Self-Blowing Tannin-Humins Biofoams. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2732, 17 nov. 2020.

CHEN, X. *et al.* Condensed tannin-glucose-based NIPU bio-foams of improved fire retardancy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 175, p. 109121, Maio 2020.

CHEN, X. *et al.* Flame-retardant and thermally-insulating tannin and soybean protein isolate (SPI) based foams for potential applications in building materials. **Construction and Building Materials**, v. 315, p. 125711, jan. 2022.

CHEN, Y. *et al.* "Chemical modification of kraft lignin: Effect on chemical and thermal properties," *BioRes.* 9(3), 5488-5500. 2014.

CIECIERSKA, E. *et al.* The influence of carbon fillers on the thermal properties of polyurethane foam. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**, v. 123, n. 1, p.283-291, 1 ago. 2015.

COSTES, L. *et al.* Phytic acid–lignin combination: A simple and efficient route for enhancing thermal and flame retardant properties of polylactide. **European Polymer Journal**, 2017.

COVINGTON, A. D. Modern tanning chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 26, n. 2, p. 111-126, 1997.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica.** 2º edição, volume 1. São Paulo: SENAI-IPT, 1988.

DARMAWAN, A. *et al.* Enhanced process integration of black liquor evaporation, gasification, and combined cycle. **Applied Energy**, v. 204, p. 1035 – 1042, 2017.

DELGADO, C. *et al.* A. Fire-resistant tannin-ethylene glycol gels working as rubber springs with tuneable elastic properties. **J. Mater. Chem. A.** 2017.

DELGODA, R; MURRAY, J. E. Evolutionary perspectives on the role of plant secondary metabolites. In: BADAL, S; DELGODA, R (Eds). **Pharmacognosy.** Academic Press, p. 93-100, 2017.

**DEPEC/BRADESCO** (Outubro-2017) – Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos do Bradesco, Acesso em 2022: Divulga dados econômicos setoriais no contexto macroeconômico.

DESAI A. *et al.* Mechanical behavior of hybrid composite phenolic foam. **J Cell Plast**, 44:15–35, 2008.

DESPAUX, M. *et al.* Carbon Foam Derived from Lignosulfonates: A Preliminary Study. **Green Mater**, v. 1, 225–230, 2013.

DOHERTY, W. *et al.* Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, p. 673-678, 2007.

DUFRESNE, A.; CAVAILLÉ, J.; VIGNON, M. R. Mechanical Behavior of Sheets Prepared from Sugar Beet Cellulose Microfibrils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64(6), p. 1185-1194, 1996.

DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro-and nano structured materials. **Reactive & Functional Polymers**, Stockholm, v. 85, p. 78-96, 2014.

EAVES, D. Handbook of Polymer Foams, Ed. By David Eaves. Ed., Rapra Technology, UK, **Chapter**, v. 1, 1-8, 2004.

ECKARDT, J. *et al.* Synthesis and Characterization of High-Performing Sulfur-Free Tannin Foams. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 564, 2020.

FAGBEMIGUN, T. K.; MAI, C. Production and characterisation of self-blowing lignin-based foams. **European Journal of Wood and Wood Products**, 22 dez. 2022.

FARUK, O. *et al.* Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, 1552-1596, 2012.

FELFILI, J.M. *et al.* Estudo fenológico de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville no cerrado sensu stricto da fazenda água limpa no Distrito Federal, Brasil. **SciELO. Revista Brasileira Botânica**, v.22, p.83-90. São Paulo. 1999.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry ultrastucture, reactions**. New York: Walter de Gruyter, p.167-181, 1984.

FERREIRA, D.F. (2019). SISVAR: A computer analysis system to fixed effects split plot type designs. **Rev. Bras. Biometria**, 37: 529–535, 2019.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem Matemática do Estado Estacionário de um Real Sistema de Caustificação em uma Fábrica de Celulose**. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Engenharia Industrial do UnilesteMG, Coronel Fabriciano, MG, Brasil. 2009.

FOELKEL, C. **Individualização das fibras da madeira de eucalipto para a produção de celulose Kraft**. 2009. Viçosa, MG: UFV, 2009.

FORSS, K.G.; FUHRMANN, A. **Paperija Puu**, 58(11), 817-824, 1979.

FROLLINI, E.; CARVALHO, G. Lignina em Espumas Fenólicas. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 66–75, 1999.

GAO, D. *et al.* Effect of melt viscosity on the cell morphology and properties of poly(lactic acid) foams. **Journal of Cellular Plastics**, v. 52(2), p. 175-187, 2015.

GARDZIELLA, A.; PILATO, L. A.; KNOP, A. "Phenolic Resins. Chemistry, Applications, Standardization, **Safety and Ecology**". Alemanha, 2000.

GELLERSTEDT, G. *et al.* Alkaline delignification of hardwoods in a flow through reactor working at a low residence time. Part IV. Characterization of lignins by oxidative degradation and aminolysis. **Holzforschung**, v. 46, n. 3, p. 199–204, 1992.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. Cellular solids: structure and properties. **Cambridge: Cambridge University Press**, 2 ed., p. 502, 1997.

GOMES, F. A. **Avaliação dos processos Kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda***. 2009. 99 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2009.

GOMIDE, J. L. **Antraquinona - Um eficiente aditivo para polpação alcalina de madeiras**. Boletim Técnico no 6. Viçosa, p. 27, 1980.

GOUANVÉ, F. *et al.* Kinetics of water sorption in flax and PET fibers. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 586-598, 2007.

GOULART, S.L. **Características anatômicas, químicas e densidade do barbatimão**. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, UFLA, Lavras, MG, 2010.

GOUSSÉ, C. *et al.* Surface silylation of cellulose microfibrils: preparation and rheological properties. **Polymer**, v. 45, p. 1569–1575, 2004.

GROSS, G.G. Biosynthesis, biodegradation, and cellular localization of hydrolyzable tannins, in: N.G. Lewis, J.T. Romeo, G.H.N. Towers (Eds.), **Phytochemicals in Human Health Protection, Nutrition and Plant Defenses**, Plenum Press, New York, pp. 185–213. 1999.

GUIMARÃES J. R, M. *et al.* Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 1–18, 2015.

GUO, A., JAVNI, I. & PETROVIC, Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. **J. Appl. Polym. Sci.** 77, 467–473. 2000.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules**, v. 9 (7), p. 1974–1980, 2008.

HAN, T. *et al.* Characterization of lignin at pre-pyrolysis temperature to investigate its melting problem. **Fuel**, v. 235, p. 1061–1069, jan. 2019.

HERGERT, H.L. Economic importance of flavonoid compounds; wood and bark. In: **The chemistry of flavonoid compounds**. New York: The Macmillan company, p. 553- 595, 1962.

HERNANDES, L. *et al.* Wound-healing evaluation of pointment from *Stryphnodendron adstringens* (barbatimão) in rat skin. **Braz J Pharm Sci**. 46(3):431-36, 2010.

HILGEMBERG, E M; BACHA, C. J. C. **A evolução da indústria brasileira de celulose e sua atuação no mercado mundial**. *Análise Econômica*, Porto Alegre, v. 19, n. 36, p. 145-164, 2001.

HOBBS, C.E. Recent advances in bio-based flame retardant additives for synthetic polymeric materials, **Polymers**, 2019.

HU et al. Characterization and properties of a liginosulfonate-based phenolic foam “Lignin-based phenolic foam,” **BioResources** 7(1), 554-564. 2012.

HU, L. *et al.* Lignin modification: mini review, **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3515 – 3525, 2011.

IARC. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans/World Health Organization, **International Agency for Research on Cancer**, 2006.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2017b**. Disponível em <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/pdf/iba-relatorioanual2017.pdf>. Acesso em: 20/10/2019.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2018**. Disponível em <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>. Acesso em: 20/10/2019.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2018**. Disponível em <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>. Acesso em: 14/02/2020.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2019**. Disponível em [www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf](http://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf). Acesso em: 17/04/2022.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2020**. Disponível em <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>. Acesso em: 17/04/2022.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2021**. Disponível em <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>. Acesso em: 17/04/2022.



INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório 2022**. Disponível em <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2022-compactado.pdf>. Acesso em: 06/03/2023.

ISSAOUI, H. et al. Effect of Catalysts and Curing Temperature on the Properties of Biosourced Phenolic Foams. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 18, p. 6209–6223, 29 abr. 2021.

JACOBSON, T. K. B. *et al.* Influência de fatores edáficos na produção de fenóis totais e taninos de duas espécies de B arbatimão (*Stryphnodendron* sp.)1. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, 35 (3): 163-169, 2005.

JANG, W. Y.; KRAYNIK, A. M.; KYRIAKIDES, S. On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties. **Internacional Journal of Solids and Structure**, v. 45, p.1845-1875, 2008.

JORGE, F. C. *et al.* Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

KAIRYTĖ, A.; VĖJELIS, S. Evaluation of forming mixture composition impact on properties of water blown rigid polyurethane (PUR) foam from rapeseed oil polyol. **Industrial Crops and Products**, 66, 210–215, 2015.

KELLY, P. T. Phenolic foams. In: Handbook of polymeric foams and foam technology. **Munich: Hanser**, p. 447–56, 2004.

KHALIL, H. P.S. A. *et al.* Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649– 665, 2014.

KILKOWSKI, W. J.; GROSS, G.G. Color reaction of hydrolyzable tannins with Bradford reagent, Coomassie brilliant blue. **Phytochemistry**, v. 51,363–366, 1999.

KIM B. G., LEE D. G., MATER J. Process. **Technol.** 201, 716–719. 2008.

KOLBITSCH, C. *et al.* Microwave produced tanninfuranic foams. **J Mat Sci Res**, p. 84, 2012.

KOUISNI, L. et al. **Kraft lignin recovery and its use in the preparation of ligninbased phenol formaldehyde resins for plywood**. Cellulose Chemistry and Technology, Bucharest, v. 45, n. 7/8, p. 515-520, Sept./Oct. 2011. Disponível em: <://WOS:000299143700012 >. Acesso em: 23 mar. 2022.

KUBOKI, T. *et al.* Mechanical properties and foaming behavior of cellulose fiber reinforced high-density polyethylene composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, p. 2179–2188, 2009.

KUMAR, M. N. S.; SIDDARAMAIAH. Water absorption behavior of acrylonitrile-butadiene (NBR) latex impregnated jute nonwoven fabric composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 2045-2050, 2006.

LACOSTE, C. *et al.* Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde. **Ind. crops Prod.** v. 45, p. 401–405, 2013a.

LACOSTE, C. *et al.* Natural albumin/tannins cellular foams. **Ind. Crops Prods.** p. 41–48, 2015a.

LACOSTE, C. *et al.* Pine (*Pinus pinaster*) and quebracho (*Schinopsis lorentzii/balansae*) tannin-based foams as green acoustic absorbers. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 70-73, 2015b.

LACOSTE, C. *et al.* Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties. **Ind. Crops Prod.**, v. 43, p. 245–250, 2013b.

LAGEL, M.C. *et al.* Development and characterization of phenolic foams with phenol-formaldehyde-chestnut tannins resin. **J. Renew. Mater.** p. 220–229, 2014.

LAOUTID, F. *et al.* Synergistic flame-retardant effect between lignin and magnesium hydroxide in poly(ethylene-co-vinyl acetate). **Flame Retardancy and Thermal Stability of Materials**, v. 2, 2019.

LAOUTID, F. *et al.* Novel bio-based flame retardant systems derived from tannic acid. **Journal of Renewable Materials**. V. 6, 2018.

LEBO, S. E.; GARGULAK, J. D.; MCNALLY, T. J. Lignin. In: **Kirkothmer encyclopedia of chemical technology**. New York: WileyInterscience, v. 15, p. 1–32. 2001.

LEI, H.; PIZZI, A. & DU, G. - **J. Appl. Polym. Sci.**, 107, p. 203, 2008.

LEMAN, Z. *et al.* Moisture absorption behavior of sugar palm fiber reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, v. 29, p. 1666-1670, 2008.

LI, B. *et al.* Preparation of bio-based phenol formaldehyde foams using depolymerized hydrolysis lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 409-416, 2017.

LI, J. *et al.* Larch tannin-based rigid phenolic foam with high compressive strength, low friability, and low thermal conductivity reinforced by cork powder. **Composites Part B: Engineering**, v. 156, p. 368-377, 2019.

LI, J. *et al.* Preparation and characterization of novel cellular/nonporous foam structures derived from tannin furanic resin. **Industrial Crops and Products**, v. 162, p. 113264, abr. 2021.

LI, X. *et al.* Chemical modification of tannin/furanic rigid foams by isocyanates and polyurethanes. **Maderas Cienc. Technol.** p. 257–265, 2012a.

LI, X. *et al.* Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. **Industrial Crops and Products**, v. 37, ed. 1, p. 389-393, 2012b.

LI, X. *et al.* Formaldehyde-free prorobitenidin/profisetinidin tannin/furanic foams based on alternative aldehydes: Glyoxal and glutaraldehyde. **J. Renew. Mater.** p. 142–150, 2015.

LI, X. *et al.* Insulation rigid and elastic foams based on albumin. **Ind. Crops Prod.** 37, 149–154, 2012a.

LI, X. *et al.* Nanotube-reinforced tannin/furanic rigid foams. **Ind. crops Prod.** v 43, p. 636–639, 2013.

**LIGNOWORKS** (2017). Disponível em: <http://www.icfar.ca/lignoworks/content/what-lignin.html>. Accessed 18 Abr. 2022.

LIMA, J. C. S.; MARTINS, D. T. O.; SOUZA JÚNIOR, P. T. Experimental evolution of stem bark *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville for anti-inflamamatory activity. **Phytotherapy Research, London**, v. 12, n. 1, p. 218-220, 1998.

LINK, M. *et al.* Formaldehyde-free tannin-based foams and their use as lightweight panels. **BioResources**, p. 4218–4228, 2011.

LORENÇO, M. S. *et al.* Valorization of Polyphenols from *Stryphnodendron adstringens* Bark for Use as a Sustainable Inhibitor of Nitrogen Volatilization in Soil. **ACS Agric. Sci. Technol**, 606–614, 2021.

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais no Brasil nativas e exóticas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, p. 428, 2002.

LUCKMANN, L. **Reciclagem de resíduos de espuma rígida de poliuretano através da incorporação em polímeros termoplásticos, abs, psai e ps**. 2005.

LUO, S.; GAO, L.; GUO, W. Effect of incorporation of lignin as bio-polyol on the performance of rigid lightweight wood–polyurethane composite foams. **Journal of Wood Science**, 66, 2020.

LUO, X. L. *et al.* Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. **Bioresour**, v. 139, 323–329, 2013.

LUONG, N.D. *et al.* An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-basead copolyester synthesis. **Polymeres**, South Korea, v. 68, p. 879-890, 2012.

MACEDO, V. D. *et al.* Obtenção de espumas flexíveis de poliuretano com celulose de *Pinus elliottii*. **Polímeros**, v. 27, p. 27-34, 2017.

MACHADO, G. B. Vieira. **Desenvolvimento e caracterização de nanofibras de poli (álcool vinílico) recobertas com gelatina**. 2016. 49 f. TCC (Graduação em Engenharia de materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.  
MARINS, G. **Caracterização do licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de incrustação em evaporadores**. 2012. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MATTIODA, G.; METIVIER, B. & GUETTÉ, J. P. - **L' Actualité Chimique**, 5, p. 33, 1982.

MEIKLEHAM, N. E.; PIZZI, A. Acid- and Alkali-Catalyzed Tannin-Based Rigid Foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, p. 1547-1556, set. 1994.

MELO, C. P.; PIMENTA, M. Nanociência e Nanotecnologia. **Revista Parcerias Estratégicas**, Brasília, n. 18, p. 9-21, 2004.

MERLE, J.; TRINSOUTROT, P.; BOUHTOURY, F. C. Optimization of the formulation for the synthesis of bio-based foams. **European Polymer Journal**, v. 84, p. 577-588, 2016.

MONTEBELLO, A. E. S.; BACHA, C. J. C. Impactos da Reestruturação do Setor de Celulose e Papel no Brasil sobre o Desempenho de suas Indústrias. **Estudos Econômicos – Revista USP**, São Paulo, vol.43, n.1, p.109-137, jan.-mar. 2013.

MONTEIRO, J. M. *et al.* Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORI, F. A. *et al.* Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 10, n.1, p. 86-92, 2003.

MOUGEL, C. G.; SINTES-ZYDOWICZ, N. T.; CASSAGNAU, P. Efeito da densidade nas propriedades morfológicas, mecânicas e de friabilidade de espumas fenólicas. **J. Mater. Sc. Engenheiro. Adv. Tech.**, v. 19, p. 43-78, 2019.

NAGARAJA, B.M. *et al.* A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. **Catalysis Communications**, v. 4, p. 287–293, jun 2003.

OO, C. W.; KASSIM, M. J.; PIZZI, A. Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II). **Ind. Crops Prod.** 152–161. 2009.

ORPIN, M. R. "The use of syntactic phenolic laminates and foams in ultra low density structures for weight and fire critical composite applications". 8th International Conference on Fibre Reinforced Composites 13-15 Septiembre, Newcastle (Reino Unido), 2000.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 229, p. 85-96, 2003.

PAAKO, M. *et al.* Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 1934-194, 2007.

PACHECO, F.; JALALI, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 582-590, 2011.

PAEK, J.W. *et al.* Effective thermal conductivity and permeability of aluminium foam materials. **Int. J. Theosophys.** v. 21, p. 453–464, 2000.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 291, p. 405-417, 2006.

PAIVA, S. R. *et al.* Taninos condensados de espécies de Plumbaginaceae. **Floresta e Ambiente**, v. 9, n. 1, p.153-157, jan/jul. 2002.

PALLAZZO-DE-MELLO, J. C.; PETEREIT, F.; NAHRSTEDT, A. Flavan-3-ol and prodelphinidins from *Stryphnodendron adstringens*. **Phytochemistry**, Oxford, v. 41, n. 3, p. 807-817, Sept. 1996.

PAN, X.; SADDLER, J. N. Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 1, p. 12, 2013.

PANIZZA, S. *et al.* *Stryphnodendron barbadetiman* (Vell.) Martius: teor de taninos na casca e sua propriedade cicatrizante. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 10, p.101-106, São Paulo. 1988.

PÉREZ, J. M. *et al.* Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods. **Thermochimica Acta**, v. 487, p. 39-42, 2009.

PIZZI, A. *et al.* Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Structure Determination of Complex Thermoset Networks: Polyflavonoid Tannin–Furanic Rigid Foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1451–1456, jul. 2008.

PIZZI, A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 20, n. 8, p. 829-846, 2006.

PIZZI, A. Tannin-based adhesives. In: PIZZI, A. (Ed.). **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: M. Dekker. p. 177-246, 1983.

PIZZI, A. Tannin-based biofoams-A review. **Journal of Renewable Materials**, v. 7, n. 5, p. 474-489, 2019a.

RANGEL, G. *et al.* Improving water repellency and friability of tannin-furanic foams by oil-grafted flavonoid tannins. **Bioresources**. p. 7754–7768. 2016.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. E.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 8<sup>a</sup>.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 876 p. 2014.

RESENDE, D. R. **Espumas fenólicas à base de taninos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville e *Acacia Mearnsii* de Willd. reforçadas com pó de cortiça de *Quercus Suber* L.** 2021. Tese - Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG.

ROCHA, N. *et al.* Poly(vinyl chloride)-wood flour press mould composites: the influence of raw materials on performance properties. **Compos Pt A–Appl Sci Manuf**, v. 40(5):653–61, 2009.

RODRIGUES, V. E. G.; CARVALHO, D. A. Levantamento etnobotânico de plantas medicinais dos Cerrados na região do Alto Grande/MG. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, MG, v. 25, n. 1, p. 21-28, 2001.

ROUX, D. G. *et al.* Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. **Applied Polymer Symposia**. 1975.

SALMINEN, J. 6.6.17, <http://naturalchemistry.utu.fi>, 2017.

SANCHEZ, C. D. **New optimisation and characterisation methods of tannin-based foams for thermal insulation of buildings**. 2017. 266 f. Tese (Doutorado em Material Chemistry) – Curso de Material Chemistry, Université de Lorraine, Nancy, 2017.

SANTIAGO, F.J. *et al.* Mechanically blown wall-projected tannin-based foams. **Ind. Crops Prod.** p. 316–323, 2018a.

SANTIAGO, F.J. *et al.* Projectable tannin foams by mechanical and chemical expansion. **Ind. Crops Prod.** p. 90–96, 2018b.

SANTIAGO, M. C. P. A. *et al.* Análise e caracterização de taninos condensados por cromatografia líquida. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 61446-61462, 2020.

SANTIAGO-MEDINA, F. J. *et al.* Mechanically blown wall-projected tannin-based foams. **Industrial Crops and Products**, v. 113, p. 316–323, mar. 2018.

SANTOS, P. R. **Análise Termodinâmica de um Sistema de Cogeração com Gaseificação de Licor Negro**. 2007. Disponível em: <<http://cutter.unicamp.br/document/?code=vtls000423954&fd=y>>. Acesso em 10 de maio de 2020.

SARIKA, P. R. *et al.* Progress in Bio-Based Phenolic Foams: Synthesis, Properties, and Applications. **ChemBioEng Reviews**, v. 8, n. 6, p. 612–632, 22 set. 2021.

SARKAR, S.; ADHIKARI, B. Jute felt composite from lignin modified phenolic resin. **Polymer Composites**, v. 22, p. 518-527, 2001.

SAUNDERS, R. E.; PAWLAK, J. J.; LEE, J. M. Properties of surface acetylated microfibrillated cellulose relative to intra- and inter-fibril bonding. **Cellulose**, v. 21, p. 1541-1552, 2014.

SAZ-OROZCO, B. D. *et al.* Effects of formulation variables on density, compressive mechanical properties and morphology of wood flour-reinforced phenolic foams. **Composites: Part B**, v. 56, p. 546-552, 2014.

SAZ-OROZCO, B. D. *et al.* Lignin particle-and wood flour-reinforced phenolic foams: Friability, thermal stability and effect of hygrothermal aging on mechanical properties and morphology. **Composites Part B: Engineering**, v. 80, p. 154-161, 2015a.

- SAZ-OROZCO, B. *et al.* Formulation optimization of unreinforced and lignin nanoparticle-reinforced phenolic foams using an analysis of variance approach, **Compos. Sci. Technol.** v. 72, p. 667–674, 2012.
- SCALON, V.R. **Revisão taxonômica do gênero *Stryphnodendron* Mart. (leguminosae-mimosoideae).** Tese apresentada ao instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo. 2007.
- SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, n. 1, p. 21-40, 2001.
- SENAI-CETCEP. **TMP- Tecnologia de Matérias primas, 08 - Evaporação.** Apostila, Curso de técnico em celulose e papel, Centro de Tecnologia em Celulose e Papel, Telêmaco Borba - Paraná, 2007.
- SHEN, H. B.; NUTT, S. “Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam,” **Composites: Part A**, v. 34, 899-906, 2003.
- SILVA, I. **Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta.** Tese de doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2014.
- SINGLETON, V. L. Plant polyphenols synthesis, properties and significance. **Tannins and the qualities of wines.** New York: Plenum, 1992.
- SIQUEIRA, D. **Adesivo termofixo à base de taninos das cascas de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* [Mart.] Coville).** 2005, 53p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.
- SIXTA, H. **Handbook of Pulp.** 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1316p, 2006.
- SJORTROM, E. Thebehaviour of Wood polysaccharides during alkaline pulping process. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 60, n. 9, p. 151, 1992.
- SLABBERT, N.; HEMINGWAY, R.W.; AND LAKS, P.E. Leather manufacture with wattle tannins. In: Plant Polyphenols, Basic Life Sciences. **Plenum Press**, New York. v, 59. p, 1021-1031, 1992.
- SOARES, S.P. *et al.* Atividade antibacteriana do extrato hidroalcoólico bruto de *Stryphnodendron adstringens* sobre microorganismos da cárie dental. PUC. **Revista Odonto Ciência**, v.23, p.141-144, Porto Alegre. 2008.
- SOUZA, J. B. D. *et al.* Seasonality of the bark tannins content of five-year-old *Acacia mangium* trees grown in northeast brazil. **Revista árvore**, v. 45, 2021.
- SPEROTTO, F. Q. **A expansão do setor de celulose de mercado no Brasil: condicionantes e perspectivas.** 2014. Disponível em:  
<<http://revistas.fee.tche.br/index.php/indicadores/article/viewFile/3073/3475>>. Acesso em: 05 mai 2022.

STEIGLEDER, A. P. **Estudo morfológico da planta *Salvinia molesta*: uma contribuição para a biônica e o design de produto.** Dissertação (Mestre em Design) - Programa de Pós-Graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

STEVENS, E. S.; KLAMCZYNSKI, A.; GLENN, G. M. Starch-lignin foams. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 311–320, 2010.

SUN, Z. X., WANG, L., AND LI, D. F. “Study of preparation and property of phenolic foam,” *China Plastics Industry* 35(8), 46-49. 2007.

SUTTAPHAKDEE, P. *et al.* Comparison of dehydration methods for untreated lignin resole by hot air oven and vacuum rotary evaporator to synthesize lignin-based phenolic foam, **Heliyon**, Volume 8, Issue 1, 2022.

SZCZUREK, A. *et al.* New method for preparing tannin-based foams. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 40-53, 2014.

THRING, R.W.; NI, P.; AHARONI, S.M. Molecular weight effects of the soft segment on the ultimate properties of lignin-derived polyurethanes. **Int. J. Polym. Mat.** 53, 507-524, 2004.

TONDI, G. *et al.* “A simple approach to distinguish classic and formaldehyde-free tannin based rigid foams by ATR FT-IR,” **J. Spectr.** 902340, 2015c.

TONDI, G. *et al.* “Metal absorption of tannin based rigid foams,” **Ind. Crops Prod.** 29(2-3), 336-340. (2009b).

TONDI, G. *et al.* Analysis of gases emitted during carbonization degradation of polyflavonoid tannin/furanic rigid foams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1539 - 1543, 2008a.

TONDI, G. *et al.* Lignin-based foams: Production process and characterization. **BioResources**, 2016.

TONDI, G. *et al.* S. Impregnation of Scots pine and beech with tannin solutions: effect of viscosity and wood anatomy in wood infiltration. **Wood sci. technol.** p. 615 – 626, 2013.

TONDI, G. *et al.* Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5162 - 5169, 2009.

TONDI, G., LINK, M., KOLBITSCH, C., AND PETUTSCHNIGG, A. “Infrared-catalysed synthesis of tannin-furanic foams,” **BioResources** 9(1), 984-993. 2014.

TONDI, G., PIZZI, A., OLIVES, R. “Natural formal rigid foams as insulation for doors and wall panels,” **Maderas** 10, 219-227. 2008.

TONDI, G.; PETUTSCHNIGG, A. Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts. **Ind. Crops Prod.**, 422–428, 2015.



- TONDI, G.; PETUTSCHNIGG, A. Tannin-Based Foams: The Innovative Material for Insulation Purposes. **Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry**, v. 1, p. 93, 2016.
- TONDI, G.; PIZZI, A. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. **Industrial Crops and Products**, v. 29, p. 356-363, jan. 2009.
- TONOLI, G. H. D. *et al.* Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, 1239–1256, 2016.
- TU, Y. C., SUPPES, G.J., HSIEH, F.-H. Water-blown rigid and flexible polyurethane foams containing epoxidized soybean oil triglycerides. **J. Appl. Polym. Sci.** 109, 537–544. 2008.
- VARILA, T. *et al.* Characterization of lignin enforced tannin/furanic foams. **Heliyon**, v. 6, n. 1, 2020.
- VAZ, S. *et al.* Estudo da Aplicação de Lignina Kraft em Formulação de Liberação Controlada para Manejo Integrado de Pragas. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento 17**. Embrapa Agroenergia. Brasília, DF, 2018.
- VILAR, W. D. **Química e tecnologia de poliuretanos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Vilar consultoria, 2002.
- WALLMO, H.; WIMBY, M.; LARSSON, A. **Increase production in your boiler with LignoBoost**. 2017. Disponível em: Acesso em: ago. 2019.
- XI, X. *et al.* Characterization and preparation of furanic-glyoxal foams. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 692, 2020.
- XIAOBIN, L.; HONGBIN, C.; YI, Z. Properties of water blown rigid polyurethane foams with different functionality. **J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci.** Ed. 23 (1), 125–129, 2008.
- XU, Z.; MIYAHARA, M.; MATSUZAWA, A. Picosecond Resolution Time-to-Digital Converter Using Gm-C Integrator and SAR-ADC. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 61, n. 2, p. 852-859, 2014.
- YAN Q. *et al.* Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin. **Materials & Design**, v. 201, p. 109460, 1 mar. 2021b.
- YAN, Q. *et al.* Synthetic Bio-Graphene Based Nanomaterials through Different Iron Catalysts. **Nanomaterials**, v. 8, n. 10, p. 840, 16 out. 2018a.
- YANG, H.; YU, B.; XU, X. S. Bourbigot, H. Wang, P. Song, Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials. **Green Chemistry**, v. 22, 2020.
- YU, Y. *et al.* Functionalized lignin by grafting phosphorus-nitrogen improves the thermal stability and flame retardancy of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**. v. 97, 541–546, 2012.

YUSO, A. M. *et al.* Structure and properties of rigid foams derived from quebracho tannin. **Mat. Des.** v, 63, p. 208 – 212, 2014.

ZHANG, Y. *et al.* Phenolic foam based on formaldehyde-free tannin adhesive and its mechanical and thermal properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 95, 102380, 2019.

ZHAO, W. *et al.* Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams: Part I: Cell structure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 122, ed. 1, p. 175-182, 2010.

ZIMMERMANN, M. V. G. **ESPUMAS POLIMÉRICAS REFORÇADAS COM CELULOSE**. Tese, Doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais da UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. 2016.