



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Lorena Corrêa de Souza Balieiro

**Revalorização dos resíduos provenientes da casca de noz macadâmia
como enchimento em compósitos de poliuretano derivado do óleo de
mamona**

Rio de Janeiro

2023

Lorena Corrêa de Souza Balieiro

**Revalorização dos resíduos provenientes da casca de noz macadâmia
como enchimento em compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tratamento e destino final de resíduos sólidos.

Orientadora: Prof. Dra. Daniella Regina Mulinari

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

B186 Balieiro, Lorena Corrêa de Souza.
Revalorização dos resíduos provenientes da casca de noz macadâmia como enchimento em compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona / Lorena Corrêa de Souza Balieiro. – 2023.
83 f.

Orientadora: Daniella Regina Mulinari.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Resíduos agrícolas - Teses. 3. Noz macadâmia - Teses. 4. Poluição - Teses. 5. Poliuretanas - Teses. I. Mulinari, Daniella Regina. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 628.4.042

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Lorena Corrêa de Souza Balieiro

Assinatura

27 de abril de 2023

Data

Lorena Corrêa de Souza Balieiro

**Revalorização dos resíduos provenientes da casca de noz macadâmia
como enchimento em compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona**

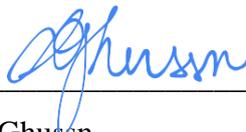
Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tratamento e destino final de resíduos sólidos.

Aprovada em: 27 de abril de 2023.

Banca Examinadora:



Prof. Dra. Daniella Regina Mulinari (Orientadora)
Faculdade de Tecnologia – FAT/UERJ



Prof. Dra. Luciana Ghussn
Faculdade de Tecnologia – FAT/UERJ



Prof. Dra. Simone de Fátima Medeiros Sampaio
Escola de Engenharia de Lorena EEL - USP

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Dedico o resultado desta pesquisa a Deus, que sempre me sustentou e me fez prosseguir nas horas mais difíceis, aos meus professores que foram fundamentais para eu não desistir logo no início do mestrado com a perda do meu pai, a minha família com o apoio constante, a minha amiga Sinara pelo incentivo para inscrição no mestrado e a minha orientadora pela ajuda e compreensão ao longo de todo esses dois anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a minha família, em especial ao meu amado pai Ademar (in memória) e minha amada mãe Maria Rosa por proporcionarem a base de educação, amor, carinho e respeito para que eu pudesse galgar meu futuro no trabalho e nos estudos. Ao meu esposo, por ser o meu porto-seguro durante esta caminhada. Agradeço aos meus filhos por compreenderem a minha ausência em prol dos meus estudos. A minhas irmãs Fernanda e Natália, as minhas sobrinhas Giovanna, Júlia, Luana, Mariana, aos meus cunhados e cunhadas Marcelo, Jayme, Marcio, Fernanda e Priscila, ao meu sogro Edi- Nobá e minha sogra Rosana, por todo o amor, carinho e torcida para alcançar o meu objetivo.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade do Estado do Rio de Janeiro em especial aos professores Márcia Marques Gomes, Elisabeth Ritter, João Alberto Ferreira, Ghandi Giordano e Luciana Ghussn por me fazerem acreditar que mesmo perante todo o cenário que eu estava vivendo era possível continuar.

À minha orientadora, Daniella Regina Mulinari, pelos ensinamentos, reuniões, troca de conhecimento, confiança e por me ajudar tanto.

À Lana, ao Ericson e a todo o grupo do Laboratório de Materiais Poliméricos da FAT/UERJ no apoio e auxílio na realização dos experimentos e compartilhamento de informações.

À FAT-UERJ e USP onde realizei os testes que foram fundamentais para a execução deste trabalho.

Ao meu chefe Wilson Moura, pelo apoio e compreensão durante todo o meu mestrado. Um agradecimento especial as minhas amigas Sinara Borborema e Alessandra Marton por me escutarem e apoiarem nos momentos de ansiedade.

Àqueles que, embora não citados nominalmente, contribuíram direta e indiretamente para a execução deste trabalho.

A persistência é o caminho do êxito.

Charles Chaplin

RESUMO

BALIEIRO, Lorena Corrêa de Souza. *Revalorização dos resíduos provenientes da casca de noz macadâmia como enchimento em compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona*. 2023. 83 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A utilização de resíduos agroindustriais como carga em matrizes poliméricas tem despertado o interesse da comunidade científica e de setores industriais devido à fabricação de materiais compósitos com excelentes propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas. No Brasil, o alto consumo de macadâmia tem gerado uma quantidade significativa de resíduos que são lançados incorretamente no meio ambiente. Assim, o presente estudo propôs a revalorização de resíduos de macadâmia (MR) como carga em espumas de poliuretano (PU) à base de óleo de mamona. Os diferentes tamanhos de partículas (28 e 35 mesh) e teores de carga (5-20% m/m) foram avaliados. O MR, o PU puro e seus compósitos foram caracterizados por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Densidade Aparente, Absorção de Água, Ângulo de Contato, Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TGA), Difractometria de Raios-X (DRX), Propriedades Mecânicas e avaliação do envelhecimento ambiental. De acordo com a análise morfológica dos compósitos, a inserção de MR na matriz de poliuretano proporciona um efeito nucleante produzindo espumas de maior densidade e menores tamanhos de poros em comparação ao PU puro. A amostra com maior teor de MR apresenta menor tamanho de poros. Em virtude dessa morfologia, o compósito apresenta um bom caráter hidrofóbico e uma baixa permeabilidade à água. Alinhado a isso, a análise de Espectroscopia no Infravermelho evidencia fortes interações entre MR/PU, e esta característica resulta em compósitos de boa estabilidade térmica e resistência à compressão. Com relação a granulometria (tamanho da partícula) do MR, observa-se que os compósitos com resíduo de macadâmia (MR) de 28 mesh, apresentam melhores desempenhos mecânicos. Além disso, a avaliação do envelhecimento ambiental natural realizado no período de 12 meses evidencia alteração em propriedade como densidade aparente gerada pela degradação de processos de oxidação, fotodegradação e processos hidrolíticos provenientes de fatores como Radiação UV, variação de temperatura e umidade presentes no ambiente ao qual amostras são expostas. No entanto, o degradante efeito do envelhecimento é amenizado devido à adição de resíduos de casca de noz de macadâmia (especialmente entre 5 a 20% MR). O estudo mostra que MR na matriz da espuma de PU resulta em efeito protetor no processo degradativo, evitando perdas de propriedade ou alteração estrutural nas espumas de PU. Portanto, o MR como reforço nas espumas de PU é uma alternativa sustentável para o desenvolvimento de materiais com diversas aplicações dentre elas áreas de construção civil, como material de proteção contra intempéries.

Palavras-chave: Contaminação ambiental. Resíduos de casca de noz de macadâmia. Espumas de poliuretano. Propriedades físico-químicas.

ABSTRACT

BALIEIRO, L.C.S. *Revalorization of macadamia nutshell residue as filler in castor polyol-based polyurethane foam*. 2023. 83 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The use of agro-industrial residues as filler in polymer matrices has aroused the interest of the scientific community and industrial sectors due to the manufacture of composite materials with excellent morphological, thermal, and mechanical properties. In Brazil, the high consumption of macadamia has generated a significant amount of waste that is incorrectly released into the environment. Thus, the present study proposed the revaluation of macadamia residues (RM) as a filler in castor oil-based polyurethane (PU) foams. Different particle sizes (28 and 35 mesh) and filler contents (5-20% m/m) were evaluated. RM, pure PU, and their composites were characterized by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Apparent Density, Water Absorption, Contact Angle, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TGA), X-Ray diffractometry (XRD), Mechanical Properties and the evaluation of environmental aging. According to the morphological analysis of the composites, the insertion of MR in the polyurethane matrix provides a nucleating effect, producing foams with higher density and smaller pore sizes compared to pure PU. A sample with higher MR content has a smaller pore size. Due to this morphology, the composite presents a good hydrophobic character and a low permeability to water. In line with this, the Infrared Spectroscopy analysis shows strong interactions between MR/PU, and this characteristic results in composites with good thermal stability and resistance to compression. Regarding the granulometry (particle size) of the RM, it is observed that the composites with macadamia residue (RM) of 28 mesh, present better mechanical performances. In addition, the assessment of natural environmental aging carried out over a period of 12 months shows changes in properties such as apparent density generated by the degradation of oxidation processes, photodegradation, and hydrolytic processes arising from factors such as UV radiation, temperature variation, and humidity present in the environment at the which samples are exposed. However, the degrading effect of aging is mitigated due to the addition of macadamia nut shell waste (especially between 5 to 20% MR). The study shows that MR in the PU foam matrix results in a protective effect in the degradative process, preventing property loss or structural alteration in PU foams. Therefore, MR as a reinforcement in PU foams is a sustainable alternative for the development of materials with different applications, including civil construction areas, as a weather protection material.

Keywords: Environmental contamination. Macadamia Nut Shell Waste. Polyurethane foams. Physical-chemical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Disposição final adequada X inadequada de RSU no Brasil (T/ANOE%).....	19
Figura 2 -	Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS).....	20
Figura 3 -	Composição do fruto da macadâmia.....	22
Figura 4 -	Reação de formação do Poliuretano	24
Figura 5 -	Reações químicas envolvidas na formação de espumas de PU	25
Figura 6 -	Estrutura da molécula do óleo de mamona	28
Figura 7 -	Representação Esquemática das partículas da fase dispersa.....	29
Figura 8 -	Classificação dos materiais compósitos.....	30
Figura 9 -	Deformação da matriz ao redor da partícula.....	31
Figura 10 -	Representação esquemática da metodologia adotada.....	36
Figura 11 -	Esquema representativo do dispositivo para o envelhecimento ambiental.....	41
Figura 12 -	Condições meteorológicas de Resende-RJ (Nov.2021/Nov.2022)....	42
Figura 13 -	Microscopia óptica e microscopia eletrônica do MR.....	44
Figura 14 -	Microscopia óptica e microscopia eletrônica do PU puro e seus compósitos (PU + X% MR).....	45
Figura 15 -	Ângulo de contato do PU puro e seus compósitos (PU + X% MR)	48
Figura 16 -	Curva de absorção de água de PU puro e seus compósitos (PU + X% MR).....	50
Figura 17 -	Espectros de FTIR do MR, PU puro e seus compósitos (PU + X% MR).....	51
Figura 18 -	Gráficos de TGA e DTG do MR, PU puro e seus compósitos (PU + X% MR).....	54
Figura 19 -	Difratogramas de Raios X do MR, PU puro e seus compósitos (PU + X% MR).....	56
Figura 20 -	Gráfico da Perda de peso (%) X Período de Exposição ao ar livre (Dias).....	58
Figura 21 -	Coloração das amostras de PU puro e seus compósitos (PU + X% MR)	60

Figura 22 –	Comparação da morfologia do PU puro e seus compósitos (PU + X% MR) antes e após o envelhecimento ambiental.....	63
Figura 23 –	FTIR do PU puro e seus compósitos (PU + X% MR) antes e após o envelhecimento ambiental.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos.....	23
Tabela 2 –	Propriedades do poliol X comportamento do PU.....	26
Tabela 3 -	Especificações dos componentes Biopol L40H e do IsoBiopol.....	34
Tabela 4 -	Composição de PU puro e seus compósitos (PU+X% MR).....	35
Tabela 5 -	Tamanho dos poros do PU puro e seus compósitos (PU+X% MR)....	46
Tabela 6 -	Densidade Aparente do Pu puro e seus compósitos (PU+X%MR)....	47
Tabela 7 -	Ângulo de Contato do PU puro e compósitos (PU+X%MR).....	49
Tabela 8 -	Comportamento de absorção de água do PU puro e compósitos (PU+X%MR).....	50
Tabela 9 -	Principais resultados obtidos pelos gráficos TGA e DTG do PU puro, MR e compósitos (PU+X% MR)	55
Tabela 10 -	Resistência à compressão do PU puro e seus compósitos (PU+X% MR).....	57
Tabela 11 -	Densidade Aparente do PU puro e seus compósitos (PU+X% MR) antes e após o envelhecimento ambiental.....	61
Tabela 12 -	Tamanho dos poros do PU puro e seus compósitos (PU+X% MR) .	64
Tabela 13 -	Resistência à compressão do PU puro e seus compósitos antes e após o envelhecimento ambiental.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNM	Associação Brasileira de Noz Macadâmia
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos
AC	Ângulo de Contato
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difratometria de raios-X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transmitância de Fourier
IAC	Instituto Agrônomo de Campinas
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INC	Conselho Internacional de Nozes e Frutos Secos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MO	Microscopia Óptica
MR	Resíduo da casca de macadâmia
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PU	Poliuretano
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
TGA	Termogravimetria
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	14
1	OBJETIVOS	17
1.1	Objetivos Gerais	17
1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e Agenda 2030	18
2.2	Resíduos da casca da noz de macadâmia	21
2.3	Espuma de Poliuretano (PU)	23
2.3.1	<u>PU derivado de óleo de mamona</u>	27
2.4	Compósitos poliméricos reforçados com resíduos agroindustriais ..	29
2.4.1	<u>Resíduos agroindustriais</u>	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Processamento das espumas de poliuretano (PU) e dos compósitos	34
3.2	Métodos de Caracterização	36
3.2.1	<u>Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Densidade Aparente</u>	37
3.2.2	<u>Ângulo de Contato (AC)</u>	38
3.2.3	<u>Absorção de água</u>	38
3.2.4	<u>Espectroscopia de infravermelho por transmitância de Fourier (FTIR)</u> .	39
3.2.5	<u>Termogravimetria (TGA)</u>	39
3.2.6	<u>Difratometria de raios-X (DRX)</u>	40
3.2.7	<u>Propriedades mecânicas</u>	40
3.2.8	<u>Envelhecimento Ambiental Natural</u>	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Análise morfológica e densidade aparente	43
4.2	Ângulo de contato (AC)	47
4.3	Absorção de água	49
4.4	Espectroscopia de infravermelho por transmitância de Fourier (FTIR)	51
4.5	Termogravimetria (TGA) e Derivadas termogravimétricas (DTG)	53

4.6	Difratometria de raios-X (DRX)	56
4.7	Propriedades mecânicas	57
4.8	Envelhecimento Ambiental Natural	58
4.8.1	<u>Perda de peso do PU puro e seus compósitos após o Envelhecimento Ambiental</u>	58
4.8.2	<u>Densidade Aparente do PU puro e seus compósitos após o Envelhecimento Ambiental</u>	61
4.8.3	<u>Microscopia Óptica do PU puro e seus compósitos após o Envelhecimento Ambiental</u>	62
4.8.4	<u>Espectroscopia de infravermelho por transmitância de Fourier (FTIR) após o Envelhecimento Ambiental</u>	64
4.8.5	<u>Propriedades mecânicas após envelhecimento ambiental</u>	66
	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	70

INTRODUÇÃO

Atualmente o aumento da quantidade de resíduos orgânicos, principalmente de origem agrícola provoca pressões ambientais significativas na sociedade devido ao seu manejo inadequado. Portanto, medidas sustentáveis para reduzir, reciclar e reutilizar esses resíduos tornaram-se prioridade em muitos países para evitar a poluição ambiental ocasionada por esse tipo de material (GONG et al., 2022; TAVARES et al., 2022; POURBAYRAMIAN et al., 2020).

No Brasil, a Lei Federal nº 12.305/10 estabeleceu uma Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que contém princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes e metas aplicáveis nos âmbitos federal, estadual, municipal e privado visando o manejo adequado dos resíduos no país. Os princípios da lei são a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação final adequada dos resíduos gerados pela sociedade brasileira (BRASIL, 2010).

No final de 2015, líderes mundiais se reuniram na sede da Organização das Nações Unidas (ONU), e discutiram uma proposta ambiciosa chamada de Agenda 2030, baseada em um conjunto de 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) com 169 metas a serem alcançadas pelos 193 estados membros da ONU, incluindo o Brasil. Essas decisões determinarão o plano de ação global para acabar com a pobreza; promover a prosperidade e o bem-estar para todos; proteger o meio ambiente e combater a mudança climática global. Dentre os objetivos o ODS número 12 – Consumo e Produção Responsáveis, foca em assegurar padrões sustentáveis de consumo e produção (NAÇÕES UNIDAS BRASIL, 2015).

Nos últimos anos, o setor agroindustrial global gerou bilhões de toneladas de resíduos abundantes, baratos e renováveis. A alta demanda do setor tem levado ao gerenciamento inadequado desses resíduos, bem como à emissão de gases de efeito estufa e superlotação de aterros sanitários (LAZORENKO et al., 2020; BALASUNDAR et al., 2019). No entanto, algumas características dos resíduos agroindustriais como disponibilidade, baixo custo, alta resistência mecânica e biodegradabilidade, favorecem sua utilização em misturas com diferentes substâncias nos processos produtivos de diversos setores econômicos, minimizando seu acúmulo e seu descarte inadequado (SINGH et al., 2020; MAYACELA et al., 2017). Portanto, uma possibilidade de minimizar o problema gerado por esses resíduos é converter sua biomassa em produtos de alto valor agregado (GANGULY et al., 2020).

Dentre os resíduos agroindustriais, destaca-se a produção da noz *Macadâmia integrifolia*, uma vez que 60-70% do seu peso total é constituído por resíduo derivado da casca

de noz. A Macadâmia *integrifolia* é a variedade mais acessível entre as outras espécies e possui frutos arredondados com casca lisa, composta por um material fibroso celular sólido muito resistente (FAN et al., 2018). A produção global de macadâmia em 2021 foi de 241.420 toneladas com casca, o que equivale a 65.835 toneladas em forma de grãos e 175.585 toneladas de resíduos (INC, 2022). O descarte da casca de nozes de macadâmia é um problema nas instalações de processamento de noz devido aos altos custos associados a destinação final em aterros (WONGCHAREE et al., 2018). Outras formas de descarte são a incineração para geração de energia, reforço em matrizes poliméricas e processamento de hidrochars (ANDRADE et al., 2021; CORTAT et al., 2021; KUMAR et al., 2017; PAKADE et al., 2017). Portanto, a utilização de resíduos de macadâmia (MR) é uma exigência da indústria para minimizar o impacto ambiental e aumentar o valor agregado dessa castanha. Uma forma ambientalmente correta de reaproveitar esses resíduos pode ser o sua utilização como enchimento de espumas de poliuretano (SILVA et al., 2023; MARTINS et al., 2022; ZANINI et al., 2022).

O poliuretano (PU) é um material poroso e apresenta alta área de superfície, corroborando para excelente adsorção de contaminantes dos corpos d'água (GUSELNIKOVA et al., 2020). O poliuretano derivado do óleo de mamona destaca-se como um polímero biodegradável que substitui os derivados de petróleo por óleo vegetal como monômeros de polímeros (GANDARA et al., 2020).

Ao incorporar resíduos agroindustriais em grupos reativos de poliuretano à base de óleo de mamona, os grupos reagem com isocianatos, garantindo uma boa interação fibra/matriz e melhora suas propriedades mecânicas (GANDARA et al., 2020). Além disso, polímeros reforçados com resíduos agroindustriais vêm despertando interesse crescente por serem considerados ecológicos, biodegradáveis e leves (MARTINS et al., 2022; MARTINS et al., 2021; GANDARA et al., 2020; KELLER et al., 2020). Esses compósitos poliméricos reforçados com resíduos agroindustriais se destacam nas pesquisas científicas, principalmente como materiais de adsorção de óleos vegetais, solventes orgânicos, corantes (GANDARA et al., 2020; KELLER et al., 2020; MARTINS et al., 2020; WONGCHAREE et al., 2018), produção de biocombustíveis e tratamento de efluentes (FAN et al., 2018; GANGULY et al., 2020), isolantes acústicos na construção civil (SILVA et al., 2023; DE OLIVEIRA et al., 2022) e scaffolds (estuturas de suporte para crescimento celular) aplicados na área de biomateriais (ANANCHAROENWONG et al., 2020; STANZIONE et al., 2020).

Embora existam na literatura estudos utilizando resíduos da casca da macadâmia como reforço em diversas matrizes poliméricas, faltam estudos científicos que investiguem as

propriedades dessas cascas como enchimento em espumas de poliuretano.

Dessa forma, a proposta desse projeto foi avaliar o efeito do resíduo da casca da noz de macadâmia como enchimento na matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona sobre as propriedades morfológicas, térmicas, físico-químicas e mecânicas. Além disso, foi investigado a influência da exposição natural do material em relação as propriedades morfológicas, físico-químicas e mecânicas.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo Geral

Analisar a viabilidade técnico-científica do uso da fibra proveniente do resíduo da casca da noz de macadâmia como enchimento na matriz de poliuretano à base de óleo de mamona e desenvolver um compósito sustentável.

1.2 Objetivos Específicos

- Obter as fibras provenientes dos resíduos da casca da noz de macadâmia com granulometria de 28 e 35 mesh;
- Desenvolver compósitos sustentáveis com diferentes teores de resíduos reforçados ao PU (0, 5, 10, 15 e 20% m/m);
- Caracterizar os compósitos quanto a inserção dos resíduos ao PU a partir da Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Densidade Aparente, Absorção de água, das medidas de Ângulo de Contato, Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Termogravimetria (TGA), Difractometria de Raios- X (DRX) e Propriedades Mecânicas;
- Avaliar a influência do envelhecimento ambiental nos compósitos sustentáveis e no PU puro em relação as propriedades morfológicas, físico-químicas e mecânicas.

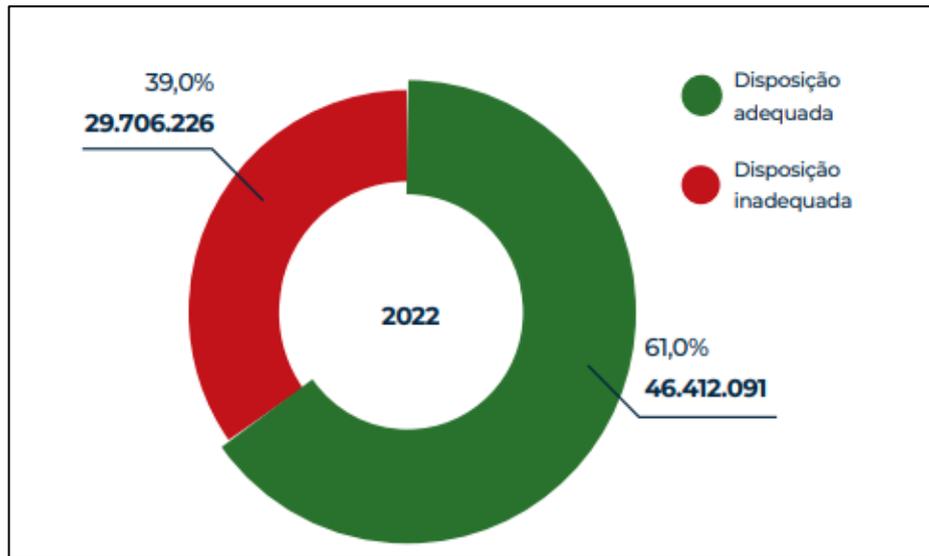
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) e Agenda 2030

A (PNRS) instituída pela Lei Federal nº 12.305 de 2010 e regulamentada pelo Decreto Federal nº 7404/2010, viabiliza medidas necessárias ao combate dos problemas sociais, econômicos e ambientais brasileiros gerados pela gestão inadequada dos resíduos sólidos. Ela define os rejeitos como sendo resíduos sólidos sem possibilidades de tratamento e recuperação e que devem ser encaminhados à disposição final ambientalmente adequada. A lei visa a não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e a destinação final adequada dos resíduos gerados pela sociedade. Aborda que todos os geradores de resíduos estão sujeitos ao seu cumprimento, reconhece o resíduo sólido reutilizável como um bem econômico, institui o princípio da reutilização e incentivo ao reaproveitamento dos resíduos sólidos. Cita ainda a pesquisa científica e tecnológica, como um de seus instrumentos, direciona os geradores de resíduos agrossilvopastoris (resíduos provenientes da agroindústria e da produção animal) a elaborarem seus planos de gerenciamentos de resíduos sólidos e aborda o incentivo ao poder público a instituir medidas indutoras e linhas de financiamento para iniciativas de desenvolvimento de pesquisas voltadas as tecnologias limpas aplicáveis aos resíduos sólidos (BRASIL, 2010).

Embora o gerenciamento proposto pela PNRS deva ser seguido, a realidade ainda está distante do ideal. Segundo Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2022), das 76,1 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos coletados no ano de 2022, aproximadamente 39% dos resíduos foram destinados a lixões e/ou aterros controlados e 61% encaminhados para destinação adequada, conforme ilustrado no gráfico mostrado na Figura 1, o que evidencia o não cumprimento da determinação legal da PNRS.

Figura 1 - Disposição Final adequada X inadequada de RSU no Brasil
(T/ANO E%)



Fonte: Panorama ABRELPE, 2022.

Para inverter esta situação, numa perspectiva de gestão integrada e de gerenciamento, é essencial adotar tecnologias que favoreçam o desenvolvimento sustentável, criem oportunidades para recuperar e valorizar os resíduos através da sua utilização antes de irem para aterro.

Um dos princípios da PNRS é o reconhecer os resíduos sólidos reutilizáveis e recicláveis como um bem de valor social, que gera trabalho e renda e promove a cidadania (BRASIL, 2010). Portanto, embora o conceito de economia circular não seja abordado diretamente, a PNRS propõe a passagem de uma economia linear para uma economia circular, pois estimula a recuperação de resíduos por meio de processos tecnológicos acessíveis e economicamente sustentáveis.

Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), a produção agropecuária é uma das mais importantes atividades socioeconômicas humanas, pois visa a produção de alimentos, fibras e bioenergia. A ideia da bioeconomia, também conhecida como economia circular, foi adotada quando a agropecuária passou a fornecer matéria-prima (resíduos agrícolas) para produção de novos bioinsumos e bioprodutos trazendo benefícios socioeconômicos e ambientais para a sociedade. Esse avanço somente foi possível graças ao avanço tecnológico e científico que possibilitaram incorporar e utilizar esses resíduos em novos processos industriais (VAZ JUNIOR, 2020).

Em 2015, a Organização das Nações Unidas (ONU) adotou 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), mostrados na Figura 2, para levar o mundo a um futuro

econômico, social e ambientalmente e livre de pobreza até 2030.

Figura 2 - Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS)



Fonte: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>.

Em 2019, foi estimada uma geração anual global de resíduos provenientes de biomassa agrícola da ordem de 140 Gt, acarretando impactos ambientais significativos com o manejo e descarte desta biomassa (TRIPATHI et al., 2019).

Essa enorme quantidade de resíduos cria oportunidades para seu uso como matéria-prima industrial renovável, de acordo com conceitos de química verde, bioeconomia e economia circular, em estreita colaboração com os ODS da ONU.

O crescente acúmulo e destinação incorreta de resíduos geram emissões de gases de efeito estufa e superlotação dos aterros sanitários (LAZORENKO et al., 2020). Diante destes fatos, surgiram as políticas públicas visando o fortalecimento da capacidade científica e tecnológicas para obtenção de padrões mais sustentáveis de produção e consumo, e uma das formas sustentáveis para minimizar os impactos gerados pelos resíduos agroindustriais, tais como a casca da noz de macadâmia, é a utilização da sua biomassa na produção em compósitos poliméricos reforçados para utilização em diferentes aplicações (ANDRADE et al., 2021; CORTAT et al., 2021; CIPRIANO et al., 2019; CHOLAKE et al., 2017; DONG et al., 2017).

2.2 Resíduos da casca da noz de macadâmia

A casca da noz de macadâmia é um resíduo agrícola (lignocelulósico) obtido do processamento da noz de macadâmia (NAVARRO, 2016).

A noqueira macadâmia pertence à família botânica *Proteaceae* é uma planta arbórea de clima subtropical originária das florestas australianas e possui sete espécies endêmicas na Austrália, segundo o Conselho Internacional de Nozes e frutos secos (INC). As quatro espécies mais conhecidas são: a *Macadamia integrifolia*, *Macadamia tetraphylla*, *Macadamia ternifolia* e *Macadamia janseni*, porém as espécies *Macadamia integrifolia* (casca lisa) e *Macadamia tetraphylla* (casca áspera) são cultivadas por seus frutos comestíveis, já as *Macadamia ternifolia* e *Macadamia janseni* são impróprias para o consumo devido aos altos teores de compostos cianogênicos (NIU et al., 2022).

A família *Macadamia integrifolia* é a variedade mais disponível, possui frutos comestíveis arredondados composta por casca lisa, material fibroso celular sólido de alta resistência (FAN et al., 2018). O resíduo da casca de macadâmia (MR) é o principal subproduto gerado no setor de processamento da noz de macadâmia atingindo peso total de 60-70% em casca (FAN et al., 2018). A queima e o acúmulo desses resíduos em aterros não sanitários são alternativas impróprias e dispendiosas adotadas pela sociedade, acarretando poluição atmosférica e hídrica, além da degradação do solo (GUSTAVO et al., 2022; SAMAKSAMAN et al., 2021; WONGCHAREE et al., 2018).

A noqueira produz uma noz com elevada aceitação pelo mercado consumidor, possui sabor amanteigado e sutil com uma crocância aveludada, são utilizadas de diversas formas e possuem versatilidade para uso tanto em pratos doces como em salgados (INC, 2022).

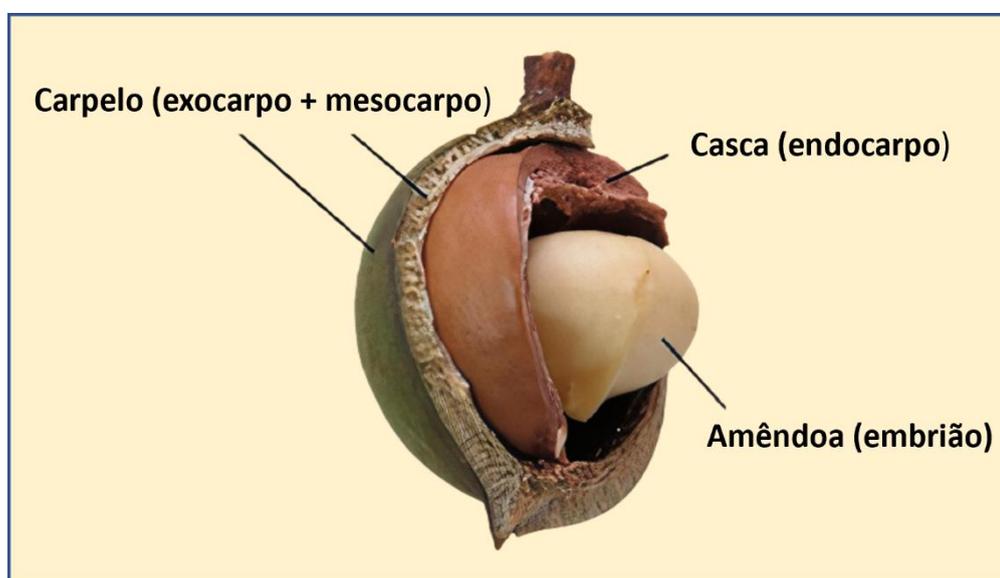
A partir de 1940, as primeiras plantas da espécie *Macadamia integrifolia* foram cultivadas no Brasil, pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) onde o interesse comercial se deu apenas a partir da década de 1990, o que incentivou os agricultores a investirem mais no cultivo, visto a facilidade de desenvolvimento devido às condições climáticas locais (PERDONÁ et al., 2014; CHUNG et al., 2013;).

Segundo a Associação Brasileira de Noz Macadâmia (ABNM), as principais regiões produtoras de noz macadâmia no Brasil estão localizadas em São Paulo, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Bahia e Minas Gerais. Existem duas formas de comercialização desta noz, sendo descascadas (Kernel) ou em casca (NIS). O fruto da macadâmia possui amêndoa bege na parte interna, casca da semente chamada de endocarpo de coloração marrom e é envolvida pelo

carpelo (exocarpo e mesocarpo) de coloração verde que protege o fruto de macadâmia, como ilustrado na Figura 3 (PERDONÁ et al., 2014).

Sua produção está em constante crescimento nos últimos anos atingindo 241.420 toneladas com casca no ano de 2021. Os países líderes de produção global são África do Sul e Austrália, respondendo por 22% e 23% respectivamente seguido de outros países como Quênia 16%, China 12%, Guatemala 6%, EUA 6%, Malauí 3%, Vietnã 3%, Brasil 2% e outros totalizando 7 % de produção. O Brasil ocupa o 9º lugar, entre os maiores produtores mundiais de noz macadâmia com casca (INC 2022).

Figura 3 - Composição do fruto de macadâmia



Fonte: PERDONÁ et al., 2014.

Assim, a utilização de MR é uma questão importante a ser resolvida no desenvolvimento da indústria de macadâmia, sendo atualmente suas principais destinações a queima e a deposição em aterros sanitários causando desperdício de recursos naturais e poluição ambiental. Por isso, a conversão de MR em um material com maior valor agregado é uma preocupação importante e urgente. O uso de MR tem sido estudado e utilizado de diversas maneiras, tais como reforço em matrizes poliméricas (ANDRADE et al., 2021; CORTAT et al., 2021), como carvão ativado (AL-JUBOORI et al., 2022; ELIAS et al., 2021; XAVIER et al., 2016), aplicados na construção civil (JANNAT et al., 2021), como adsorventes de metais potencialmente tóxicos (MORIFI et al., 2022; DAO e LUU, 2020; MOYO, MODISE e PAKADE, 2020) e como eletrodo (JIANG et al., 2022).

Estudos demonstram ainda que, a casca de macadâmia destaca-se pelo alto teor de

lignina presente em sua composição, conforme Tabela 1 (ANTAL Jr. et al., 2000; CIPRIANO et al., 2019; FAN e ZHANG., 2018).

Tabela1 - Composição de diferentes tipos de materiais lignocelulósicos

BIOMASSA	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Casca de macadâmia	25,8	11,7	47,6
Casca de amêndoas	24,7	27,0	27,2
Bambu	39,5	17,6	25,2
Casca de coco	24,2	24,7	34,9
Sabugo de milho	26,6	25,2	16,3
Madeira de eucalipto	43,0	13,2	25,3
Resíduo de alho	24,2	6,9	8,5
Madeira de Carvalho	34,5	18,6	28,0
Casca de aveia	48,5	16,1	16,2
Madeira de pinus	42,1	17,7	25,0
Casca de arroz	30,9	16,8	35,9
Casca de semente de girassol	26,7	18,4	27,0
Casca de nozes	21,0	18,8	32,7
Bagaço de cana-de -açúcar	36,0	47,0	17,0

Fonte: Autora, baseada em ANTAL Jr. et al., 2000; CIPRIANO et al., 2019; FAN e ZHANG., 2018.

No entanto, estudos sobre a utilização do MR como reforço em espumas de poliuretano não têm sido relatados. Desta forma, o interesse em avaliar o uso desse resíduo como enchimento ou reforço em uma matriz de poliuretano derivado do óleo de mamona torna-se interessante, como alternativa para o desenvolvimento de um material eco-friendly.

2.3 Espuma de Poliuretano (PU)

O poliuretano (PU) é classificado como material polimérico devido à repetição de uma estrutura básica (monômero) dando origem a uma macromolécula através de reação de polimerização. Os poliuretanos não apresentam unidades repetitivas regulares e a ligação

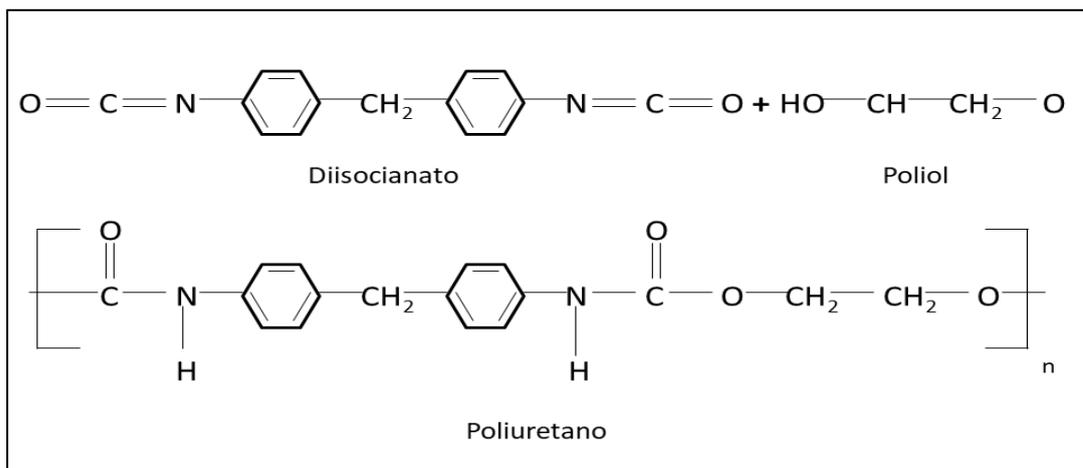
uretânica (grupo carbamato) é a estrutura base desse material, a qual é formada convencionalmente pela reação de um grupo isocianato com um grupo hidroxila.

Atualmente, o PU é um dos tipos de polímeros mais importantes, com uma grande diversidade de produtos que abrangem uma ampla gama de aplicações (IZARRA et al., 2021).

Essa versatilidade é alcançada variando a quantidade e os tipos de polióis, isocianatos e aditivos empregados em sua síntese.

A espuma de poliuretano é geralmente produzida através de uma reação de poliadição entre isocianato, polioliol e aditivos como agentes de expansão, catalisadores e tensoativos que auxiliam na estabilização do processamento da espuma. De acordo com as matérias-primas e aditivos utilizados as espumas são classificadas em dois tipos principais: espumas de poliuretano rígida e espumas de poliuretano flexíveis. A reação de síntese convencional do poliuretano consiste na reação entre isocianato e polioliol conforme evidenciado na Figura 4.

Figura 4 – Reação de formação do poliuretano



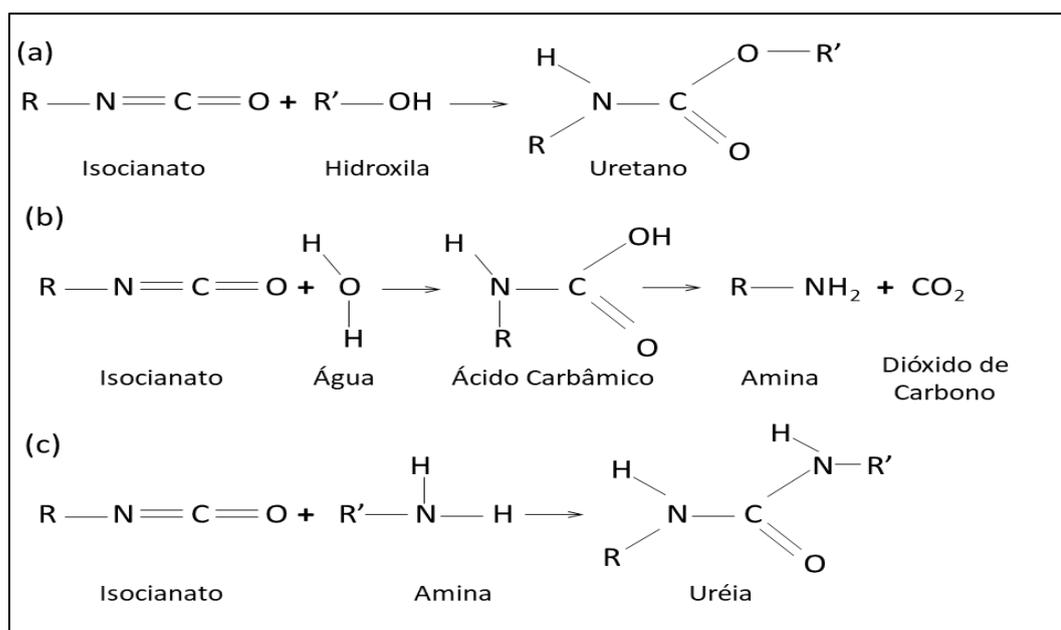
Fonte: A autora, 2023.

O método de formação de espuma "one-shot" consiste em misturar o polioliol, o isocianato, aditivos e água ao mesmo tempo. O agente de expansão é essencial para a formação da estrutura celular com a formação da fase gasosa das bolhas de ar. O êxito deste método está relacionado ao controle da concentração dos reagentes, da taxa de mistura, bem como o tempo (ASHIDA, 2006). As etapas envolvidas no processo de formação da espuma incluem a nucleação, cremeação (início do crescimento da espuma), a expansão, a separação das fases da ureia e a cura da mistura. Essas etapas são decompostas em tempo de creme, tempo de gel e tempo de subida (FURTWENGLER e AVÉROUS, 2018).

O tempo de creme é medido a partir da mistura dos reagentes até a espuma começar a

subir. O tempo de gel é o tempo necessário para formar a estrutura reticulada, enquanto o tempo de subida é o tempo da expansão da espuma (WEISENG et al., 2017). O tempo de cura pode ser descrito como o tempo livre de aderência. As reações químicas envolvidas na formação de espumas de PU podem ser visualizadas na Figura 5.

Figura 5 – Reações químicas envolvidas na formação de espumas de PU



Legenda: (a) Reação de isocianato com grupo hidroxila forma o uretano; (b) Reação de isocianato com água, forma ácido carbâmico que se degrada em um grupo amina e dióxido de carbono gasoso (CO₂); c) Reação de isocianato com uma amina forma uréia.

Fonte: A autora, 2023.

As propriedades finais do poliuretano dependem do tipo de polioliol e isocianato que formam os segmentos flexíveis e rígidos responsáveis pela maciez/dureza e flexibilidade/rigidez do polímero final. A combinação dos segmentos flexíveis e rígidos dá ao poliuretano flexibilidade e resistência em uma variedade de aplicações e condições (PARK et al., 2019).

Poliisocianatos com grupos funcionais N = C = O são componentes essenciais para a formação dos segmentos rígidos de poliuretano (SHARMIN e ZAFAR, 2012). Os isocianatos foram descobertos por Wurtz em 1848 e a partir da década de 1940, os diisocianatos têm sido utilizados na síntese de poliuretano (PARK et al., 2019).

Os isocianatos comercialmente disponíveis incluem os poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos, aromáticos e heterocíclicos. Os diisocianatos aromáticos são geralmente mais reativos do que os alifáticos. Assim como os isocianatos, os polióis, são uma importante classe de compostos orgânicos que desempenham um papel determinante nas

propriedades do PU, pois contêm vários compostos com grupos hidroxila que podem reagir com os isocianatos e formar poliuretanos. Existe uma relação entre o comportamento da espuma e as principais propriedades do polioliol (JIANG et al., 2022), conforme ilustrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do polioliol X comportamento do PU

Comportamento da espuma PU	Propriedades do polioliol		
	Valor OH (mgKOH/g)	Funcionalidade	Massa Molar Média numérica (g/mol)
Rígida	350-560	3-8	300 – 1000
Semi-rígida	100-200	3-3,5	500 – 2000
Flexível	6 – 70	2-3	3000 – 6000

Fonte: Autora, baseada em JIANG et al, 2022.

Os poliolióis são divididos basicamente em poliolióis de poliéter e poliolióis de poliéster. Os poliolióis a base de poliéter geralmente apresentam menor viscosidade, maior dispersão, melhores propriedades mecânicas e estabilidade hidrolítica do que os poliolióis de poliéster (IONESCU, 2005). Devido a essas propriedades, o mercado está cada vez mais interessado na produção de espumas de PU a partir de poliolióis de poliéter (FURTWENGLER e AVÉROUS, 2018). Um método para obtenção de PU a partir de poliolióis de poliéter é a polimerização aniônica de abertura de anel de oxiranos, chamada de alcoxilação, realizada sob condições catalíticas primárias a alta temperatura (110-200°C) e em reator fechado de pressão (PAVIER e GANDINI, 2000).

Os poliolióis de poliéster são frequentemente produzidos pela reação de poliesterificação de diácidos e glicóis (ROY et al., 2013). Em geral, os poliolióis de poliéster são mais viscosos e caros, ocasionando diferentes etapas de conversão química do que os poliolióis de poliéter (DOMANSKA e BOCZKOWSKA, 2014). O poliéster tem uma alta quantidade de ligações de hidrogênio que criam ligações fortes que resultam em maior resistência à tração e tenacidade. Alguns dos poliolióis mais simples são os glicóis, como o etileno glicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol. O comprimento da cadeia de polioliol tem um impacto significativo na reatividade, acessibilidade e mobilidade da molécula (FURTWENGLER e AVÉROUS, 2018). Os poliolióis curtos são geralmente mais reativos do que os poliolióis longos. Carbonoglicóis de cadeias curtas (C2- C6), como sorbitol, manitol, etilenoglicol e propilenoglicol com alta funcionalidade (maior que 3) conferem ao PU uma estrutura mais reticulada e rígida (XIONG et al., 2017; MANAS

et al., 2015). Devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e ampla disponibilidade, o glicerol é amplamente utilizado para sintetizar espumas flexíveis de PU (HE, MCNUTT e YANG, 2017).

A alta reatividade e valor OH do glicerol contribui para uma diminuição do creme, gel e tempo livre de aderência do PU levando à densificação da espuma (SOTO, MARCOVICH e MOSIEWICKI, 2016; CALVO-CORREAS et al., 2015). Outros exemplos de polióis de cadeia curta contendo dióis altamente reativos são etilenoglicol e dietileno glicol. Polióis com cadeia mais longa (C10-C20) e funcionalidade inferior (menor que 2,7) proporcionam mais flexibilidade ao PU levando a produtos macios (IONESCU, 2005). A maioria dos polióis alifáticos usados na síntese de espumas de PU são polióis de cadeia mais longa. Infelizmente, ainda é muito difícil encontrar qualquer um deles de forma total ou parcial na base biológica da natureza (FRISCH,1986). Nas últimas décadas, um grande esforço foi dedicado à síntese de polióis de base biológica e o polioli a base de óleo de mamona é um deles.

2.3.1 PU derivado de óleo de mamona

O poliuretano (PU), embora descoberto há apenas 80 anos, tornou-se um dos grupos de polímeros mais versáteis utilizados no mercado (PARASKAR et al., 2021).

O poliuretano passou por uma mudança abrangente da matéria-prima convencional à base de petróleo para várias alternativas renováveis, como óleos vegetais, polissacarídeos, celulose, lignocelulose, amido e muitos outros produtos e subprodutos agrícolas (PARASKAR et al., 2021; BOROWICZ et al., 2020; LEE, PARK e KIM, 2020; ASHJARI et al., 2018; GANG et al., 2017).

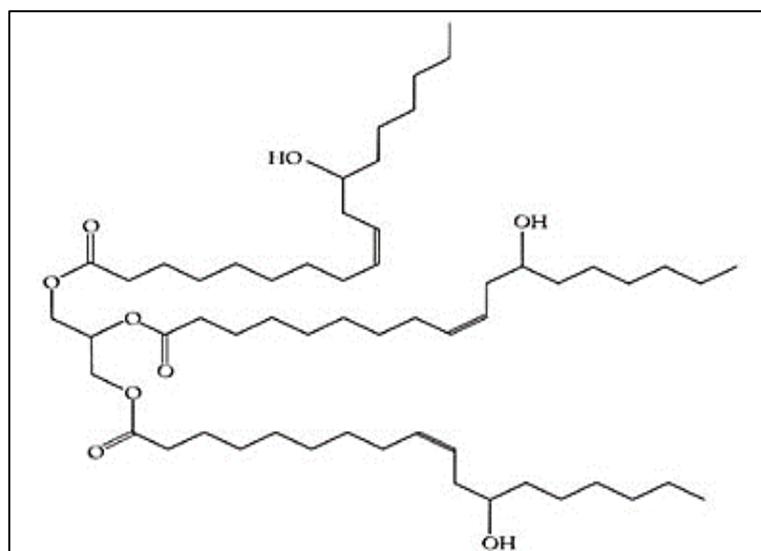
A utilização de tais recursos renováveis para a síntese de poliuretano leva a uma queda nos impactos ambientais, como emissões de gases de efeito estufa e consumo de recursos não renováveis (PARASKAR et al., 2021).

Os óleos vegetais derivados da mamona, sementes de canola, girassol, semente de uva, palma entre outros, têm sido utilizados como alternativa aos polióis comerciais derivados do petróleo devido às suas características de abundância, preço competitivo, baixa toxicidade, biodegradabilidade e facilidade de extração (LEE, KIM e OH, 2021).

O óleo vegetal derivado da mamona é identificado como uma alternativa superior entre todos os óleos vegetais devido ao grupo hidroxila presente em sua composição além de seu baixo custo e grande disponibilidade (ZHANG et al., 2020).

O óleo de mamona é obtido através da extração das sementes da planta *Ricinus Communis*, sua estrutura é baseada no ácido ricinoléico, grupo carboxílico, grupo hidroxila e um único ponto de insaturação. Esses recursos fornecem força adicional à estrutura do óleo (MUBOFU, 2016; YUSUF et al., 2015). Os ácidos graxos presentes no óleo de mamona são o ácido ricinoléico, oléico, esteárico, palmítico, linoléico, linolênico entre outros. Dentre eles, o ácido ricinoléico é o ácido graxo dominante no óleo de mamona e sua composição é cerca de 90% da composição total do óleo, possui 18 carbonos, é monoinsaturado com dupla ligação cis entre os carbonos 9 e 10, e possui um grupo hidroxila em seu 12º carbono. (TROVATI et al., 2019; BERUK et al., 2018; PANHWAR et al., 2016). Em virtude dessas características o óleo de mamona é classificado como um poliálcool trifuncional com acessibilidade a várias reações químicas, e atrativo em relação aos demais óleos na síntese de poliuretano, por ser desnecessário a hidroxilação da dupla ligação existente em sua composição. (LIANG et al., 2018; GURUNATHAN, MOHANTY e NAYAK, 2015). Na Figura 6, pode ser observada a estrutura química do óleo de mamona, com os grupos carboxílicos, ligações duplas e grupos hidroxilas.

Figura 6 – Estrutura da molécula do óleo de mamona



Fonte: TROVATI et al., 2019.

O PU derivado do óleo de mamona tem sido muito utilizado como matriz em compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais (DE OLIVEIRA et al., 2022; MARTINS et al., 2021; GANDARA et al., 2020; SHAO et al., 2020; ZANINI et al., 2020).

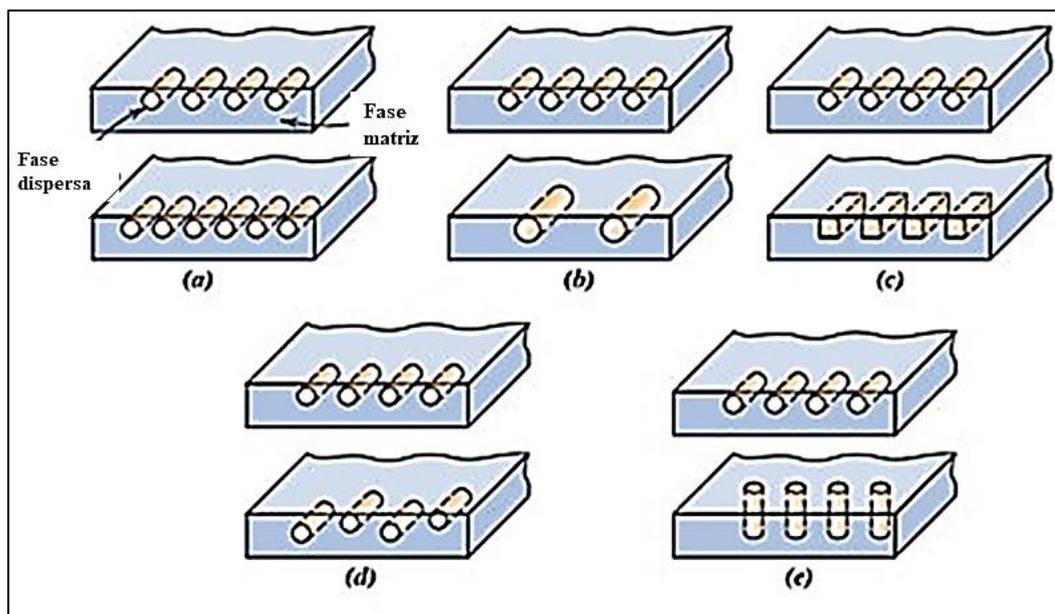
2.4 Compósitos poliméricos reforçados com resíduos agroindustriais

Atualmente os compósitos poliméricos reforçados com resíduos agroindustriais têm sido extremamente estudados, pois esses resíduos são oriundos de fibras naturais. Dessa forma, apresentam excelentes propriedades mecânicas, são provenientes de fonte renovável e biodegradáveis, possuem baixa densidade, e apresentam menor custo quando comparadas às fibras sintéticas, além se serem menos abrasivas, contribuindo para o aumento da vida útil dos equipamentos envolvidos no processamento (LEE et al., 2021; SAYEED et al., 2020).

Os compósitos podem ser definidos como materiais que são formados por dois ou mais constituintes que têm fases e composições distintas. As propriedades dos compósitos são altamente dependentes da adesão interfacial à matriz (fase contínua) e reforço (fase dispersa), bem como da composição, tamanho e forma dos materiais (KHALIL et al., 2019). As fases envolvidas nos compósitos são metálicas, poliméricas e cerâmicas.

A geometria da fase dispersa dos compósitos poliméricos indica a forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas, como mostra a Figura 7 (CALLISTER et al., 2016; ZHOU et al., 2016).

Figura 7 - Representação esquemática das partículas da fase dispersa



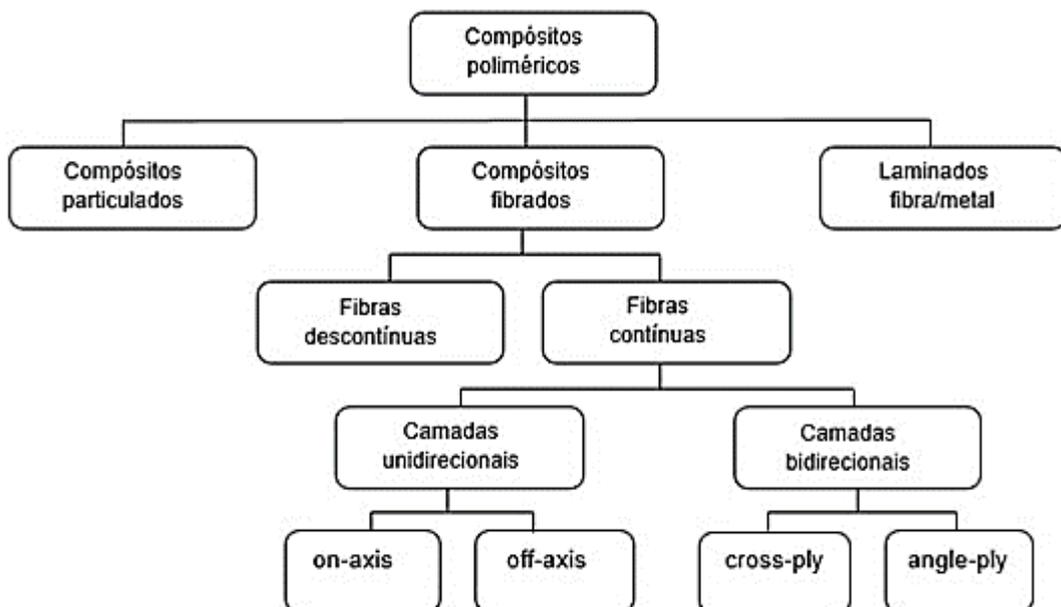
Legenda: (a) concentração; (b) tamanho; (c) forma; (d) distribuição; (e) orientação.
Fonte: CALLISTER, et al., 2016.

Os mecanismos de adesão superficial entre reforço e matriz interferem no desempenho

dos compósitos reforçados com fibras. Esses mecanismos são definidos por interdifusão (adesão caracterizada pela formação de entrelaçamento e ligações secundárias entre as moléculas da superfície); atração eletrostática (adesão iniciada por forças eletrostáticas, a resistência da interface depende da densidade de cargas elétricas e as superfícies apresentam cargas elétricas opostas); ligação química (forma de adesão mais eficiente, dada por agentes de acoplamento agindo como ponte entre reforço/matriz); adesão mecânica (adesão ocorre pelo preenchimento total do polímero na superfície do reforço); absorção e molhamento (molhamento do reforço por meio do polímero em superfície isenta de água) (SARMA et al., 2019; PRAVEEN et al., 2016; ZHOU et al., 2016).

A isotropia do sistema é afetada pela orientação do reforço presente no compósito e é classificada em material isotrópico, quando as dimensões das partículas do reforço são aproximadamente iguais e a direção não interfere nas propriedades do material; material quase-isotrópico, quando a distribuição é aleatória e possui reforço com diferentes dimensões e por fim no material anisotrópico, onde as orientações das fibras ditam o comportamento do material. A resistência dos materiais compósitos é influenciada pela orientação e geometria do reforço (fibra de carbono, fibra de vidro, fibra de aramida e fibras naturais) utilizado. (MERLINI, 2021; MARINUCCI, 2019). Existem diferentes classificações dos materiais compósitos poliméricos conforme evidenciado na Figura 8 (MARINUCCI, 2019).

Figura 8 – Classificação dos materiais compósitos

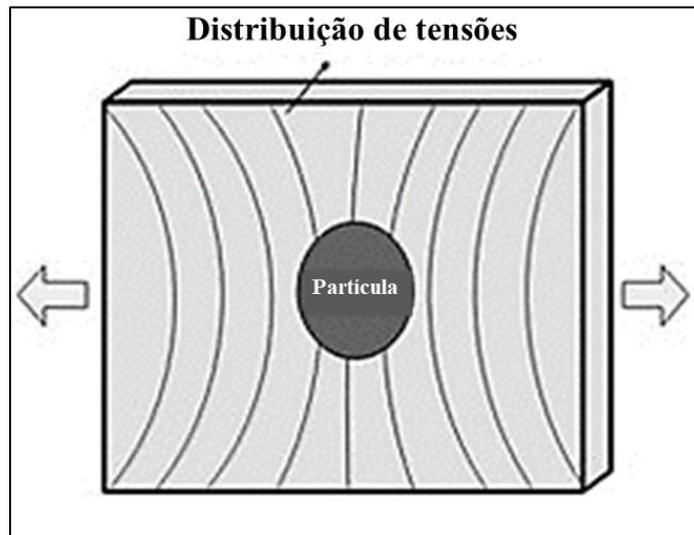


Fonte: MARINUCCI, 2019.

Os compósitos particulados são quase sempre equiaxiais e as partículas dispersas na matriz polimérica, cerâmica ou metálica possuem qualquer forma irregular ou regular, cúbicas, esféricas e tetragonais. Essas partículas são materiais sólidos, não solúveis na matriz e são utilizadas para conceder uma nova funcionalidade ao material tornando-o mais resistente. As partículas de reforços são geralmente mais resistentes do que a própria matriz, aderem-se fortemente a ela e melhoram a propriedade mecânica do material compósito. Quanto menor o tamanho das partículas do reforço, maior a eficiência para a formação dos compósitos (WIJESINGHE et al., 2020).

Cargas particuladas estão em crescente uso devido à facilidade no processamento, disponibilidade e possibilidade de diversas combinações carga/matriz. Aplicando-se um carregamento mecânico ao compósito, a tensão é transferida da matriz (parte mais fraca) para a carga que possui maior rigidez e a carga deve suportar a maior parte do carregamento aplicado conforme apresentado na Figura 9, da ilustração da deformação da matriz ao redor de uma partícula em um compósito sujeito a uma carga de tração (MERLINI, 2021; MARINUCCI, 2019).

Figura 9 – Deformação da matriz ao redor da partícula



Fonte: MERLINI, 2021.

A crescente demanda por um ambiente sustentável tem estimulado o uso de recursos naturais, resíduos agroindustriais nos compósitos poliméricos para o desenvolvimento de materiais verdes e inovadores (DE OLIVEIRA et al., 2022; SAIR et al., 2019).

2.4.1 Resíduos Agroindustriais

Diversos resíduos da indústria agrícola e alimentícia são definidos como resíduos agroindustriais incluindo materiais a base de plantas, folhas, caules, cascas, sementes, polpas, bagaço, borra de café, subprodutos animais entre outros (VENIL, DEVI e AHMAD, 2020 a; MADEIRA et al, 2017). A queima desses resíduos e o encaminhamento a aterros não sanitários são práticas impróprias adotadas pela sociedade podendo ocasionar degradação do solo, poluição do ar e da água GUSTAVO ADOLFO, 2022; SAMAKSAMAN, 2021).

A utilização desses resíduos como matéria-prima para a produção de compósitos com valores agregados é uma alternativa ecologicamente correta (SADH e DUHAN, 2018). Mediante esse cenário, a indústria de poliuretano tem desenvolvido espumas a partir de materiais renováveis, com o uso de polióis derivados de óleos vegetais e de fibras naturais provenientes de resíduos agrícolas com carga em reforço em compósitos poliméricos (DAS et al, 2019).

As fibras naturais geralmente são fibras obtidas de fontes vegetais ou animais e isso inclui fibras celulósicas totalmente naturais (algodão, juta, sisal, coco, etc.) e fibras à base de proteínas, como lã e seda (KURANCHIE, YAYA e BENSAH, 2021).

O uso de fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas na síntese de materiais compósitos está em ascensão não somente pelas questões ambientais envolvidas, mas também por apresentarem excelentes propriedades mecânicas, serem provenientes de fonte renovável, serem biodegradáveis, possuírem baixa densidade, e baixo custo (LEE et al., 2021).

Materiais lignocelulósicos como as cascas de arroz, de algodão, de trigo, de coco, o linho, a juta entre outros são amplamente utilizados (PICKERING, ARUAN EFENDY e LE, 2016; SATTAR, KAUSAR e SIDDIQ, 2016).

Embora as características das fibras sejam interessantes, o uso de fibras naturais como reforço em polímeros termoplásticos e termorrígidos tem seus desafios (PICKERING, ARUAN EFENDY e LE, 2016). As fibras possuem natureza hidrofílica, por isso o processo de adesão com matriz hidrofóbica é menos eficaz devido à fraca adesão interfacial entre as fases. Além disso, a natureza polar das fibras naturais promove a absorção de umidade levando ao inchamento dessas fibras, o que causa uma redução em suas propriedades mecânicas (KURANCHIE, YAYA e BENSAH, 2021; MOKHOTHU e JOHN, 2017). No entanto, esses inconvenientes podem ser resolvidos pela modificação química das fibras antes de seu uso (CRUZ e FANGUEIRO, 2016). Dessa forma, o uso de agentes compatibilizantes e processos

de modificação química e física tanto na fibra quanto na matriz podem melhorar as propriedades do compósito final. Assim, nesse trabalho a proposta foi utilizar um tratamento mecânico, onde as fibras foram trituradas e utilizadas em menores diâmetros para facilitar a adesão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As fibras provenientes das cascas da noz *Macadâmia integrifolia* (MR) descartado como resíduos pela agroindústria alimentícia foi utilizada como fonte principal do estudo. As cascas da noz macadâmia foram fornecidas pela Agroindustrial e Comercial Ltda, localizada em Piraí, RJ. Primeiramente, as cascas foram e secas em estufa a 80°C por 24 h, trituradas em moinho de facas e peneiradas em malhas de 28 e 35 mesh.

Os componentes Biopol L40H (poliol a base de óleo de mamona) e o pré polímero IsoBiopol (Biopol p-MDI, 4,4- diisocianato de difenilmetano), com massa molar média de 349,9 g/mol, foram fornecidos pela empresa PolyUrethane Indústria e Comércio Ltda, localizada em Ibitiré, MG para a síntese da espuma de poliuretano e dos compósitos com inserção de resíduos da casca de noz macadâmia. Os componentes apresentam as especificações conforme evidenciado na Tabela 3.

Tabela 3 - Especificações do Biopol L40H e do IsoBiopol

Propriedades Físico-Químicas	Biopol L40H	IsoBiopol
Aspecto	Límpido	Líquido Castanho
Nº de hidroxilas (mgKOH.g ⁻¹)	531	-
% NCO	-	30-32
Viscosidade a 25 °C	900	160 -240cps
Peso específico a 25 °C	1,10 g. cm ⁻³	1,25 g. cm ⁻³

Fonte: Poly-Urethane Ind. e Com. Ltda, 2022.

3.1 Processamento das espumas de poliuretano (PU) e dos compósitos

O PU puro e seus compósitos foram processados por métodos comprovados na literatura (COSTA et al., 2021; MARTINS et al., 2021; VIEIRA et al., 2021; GANDARA et al., 2020; NGS et al., 2020). A síntese da espuma de poliuretano pura (PU) foi preparada através da mistura manual de Biopol L40H (poliol à base de óleo de mamona) com o IsoBiopol (pré-polímero) respeitando a proporção 1:1 em massa por 50 s à temperatura ambiente (27°C) em

moldes plásticos de polipropileno.

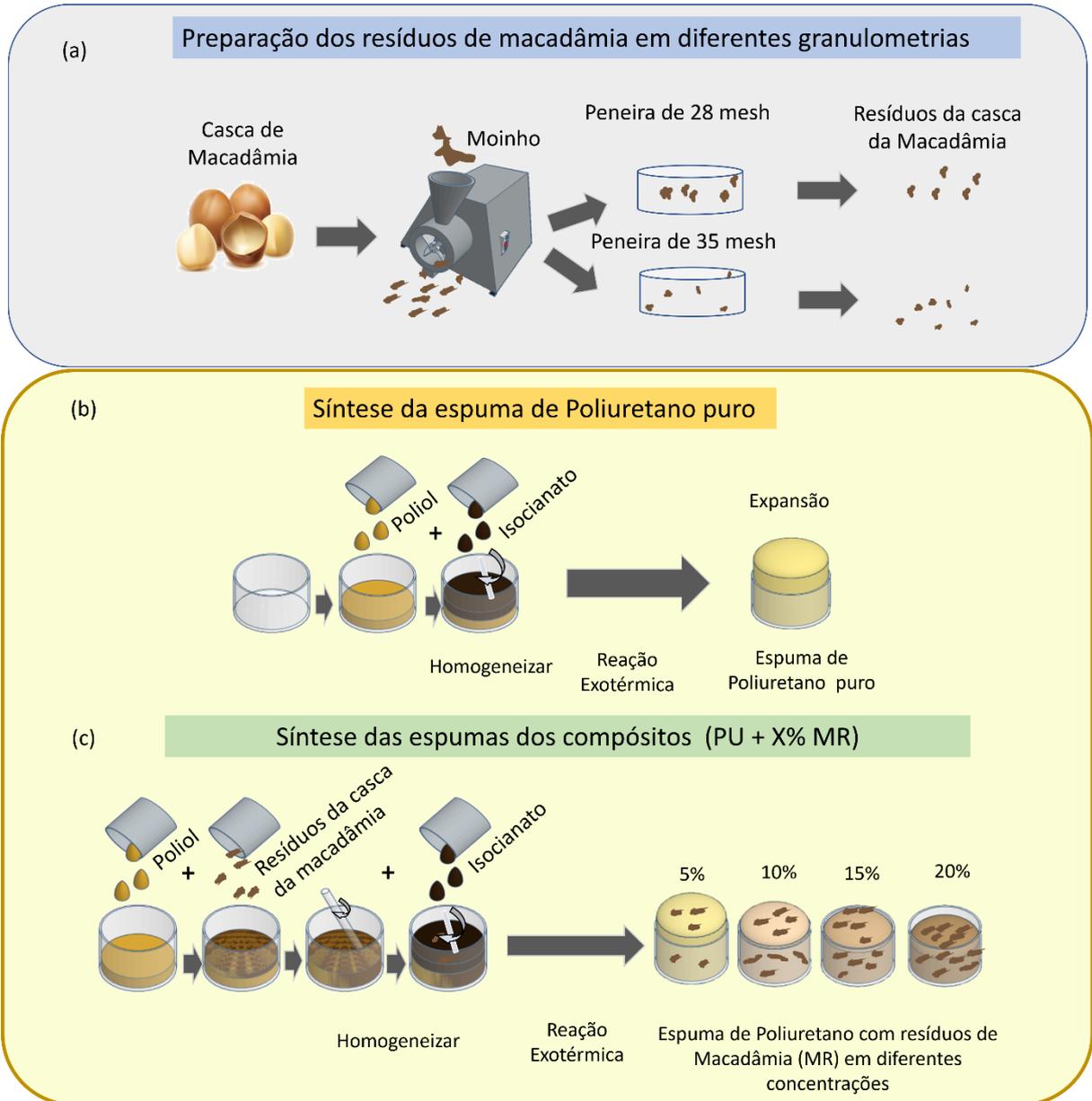
Após a mistura observou-se a expansão da espuma através de uma reação exotérmica. Ressalta-se que não foram utilizados catalisadores, surfactantes ou agente de expansão para a produção da espuma. Após 24 h de cura, a amostra de espuma foi retirada do molde para garantir sua completa expansão e, em seguida, foi cortada para os ensaios de caracterização. O compósito de PU foi sintetizado a partir da mistura do resíduo da casca de noz macadâmia (MR) em diferentes concentrações (5, 10, 15 e 20%) em massa e em granulometrias de 28 e 35 mesh, com o polioliol à base de óleo de mamona. Após a adição e homogeneização do MR ao polioliol foi adicionado o pré-polímero à mistura e nova homogeneização manual foi realizada por 50 s, e deixada em repouso para expansão da espuma do compósito de poliuretano nas diferentes concentrações (5, 10, 15 e 20% MR) em massa e em granulometrias (28 e 35 mesh). A Figura 10 exibe uma representação esquemática da metodologia adotada para a preparação do PU puro e seus compósitos. As amostras dos compósitos foram denominadas de PU+X% MR, onde o X representa a porcentagem de resíduo proveniente da casca de macadâmia na matriz de PU. Os valores das massas adotados na composição das espumas de poliuretano puro e seus compósitos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição de PU puro e seus compósitos (PU+X% MR)

Amostra	Massa de Polioliol (g)	Massa Pré Polímero (g)	Massa MR (g)
PU puro	25,00	25,00	0,00
PU+5% MR (28 mesh)	23,75	23,75	2,50
PU+10% MR (28 mesh)	22,50	22,50	5,00
PU+15% MR (28 mesh)	21,25	21,25	7,50
PU+20% MR (28 mesh)	20,00	20,00	10,00
PU+5% MR (35 mesh)	23,75	23,75	2,50
PU+10% MR (35 mesh)	22,50	22,50	5,00
PU+15% MR (35 mesh)	21,25	21,25	7,50
PU+20% MR (35 mesh)	20,00	20,00	10,00

Fonte: Autora, 2023.

Figura 10 - Representação esquemática da metodologia adotada



Legenda: (a) Processo de moagem e peneiramento da casca de macadâmia; em granulometria de 28 e 35 mesh; (b) Síntese da espuma de poliuretano puro; (c) Síntese dos compósitos com diferentes teores de MR.

Fonte: A autora, 2023.

3.2 Métodos de Caracterização

Os resíduos da casca da noz de macadâmia, as espumas de poliuretano e os compósitos foram submetidos às análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinação de porosidade; Microscopia óptica (MO) para avaliação da distribuição dos

poros; Determinação da Densidade Aparente do PU e dos seus compósitos ; ensaios de Ângulo de Contato (AC) para avaliação do caráter hidrofílico e hidrofóbico; Absorção de água para avaliar a influência da água nos compósitos; Espectroscopia de Infravermelho (IR) para identificação dos grupos funcionais; Análise Termogravimétrica (TGA) para determinação da estabilidade e decomposição térmica dos MR, PU puro e compósitos (PU + % X MR); Difratomia de raios X (DRX) para determinação da cristalinidade ; Ensaio mecânico para avaliação da resistência à compressão e Envelhecimento Ambiental Natural para avaliar a resistência dos materiais poliméricos ao envelhecimento causado pelo tempo e influências como luz, umidade, calor, etc.

3.2.1 Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Densidade Aparente

A morfologia dos resíduos da casca de noz de macadâmia, PU puro e seus compósitos foi avaliada por meio de um estereomicroscópio ZEISS DISCOVERY V12, bem como sua forma, dispersão e distribuição nos poros superficiais.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada nas amostras fixadas no suporte do equipamento com o auxílio de uma fita de carbono dupla face e o microscópio utilizado foi da marca MEV (HITACHI), com filamento de tungstênio, e com detector de elétrons secundários. A superfície do PU puro e dos compósitos, bem como do resíduo da casca de noz de macadâmia nas granulometrias de 28 (mesh) e 35 (mesh) foi disposta em um porta amostra com fita de carbono, e revestida com ouro pela técnica de *sputtering* aplicando os seguintes parâmetros: 15 kV, 4 mA, e 60 s. O tamanho dos poros das células, o diâmetro dos resíduos e o comprimento foram medidos pelo software Image J.

A densidade aparente do PU puro e seus compósitos foi calculada da razão entre massa e volume das amostras cortadas em formas cúbicas ($10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$) conforme retratado por Costa e colaboradores (2021). Os valores apresentados correspondem à densidade média para 3 corpos de prova de cada material.

3.2.2 Ângulo de Contato (AC)

O ângulo de contato foi realizado utilizando o goniômetro Ramé-Hart Modelo 300-F1 (Sucassuna, EUA) para medir a hidrofobicidade superficial do PU puro e dos compósitos.

Gotas de 5 µL de água foram depositadas na superfície de cada amostra e após a realização de vinte medições foram obtidos os ângulos de contato médio para cada amostra.

3.2.3 Absorção de água

Os experimentos foram realizados de acordo com Sair et al. (2018). Primeiramente, as amostras foram dimensionadas em 40 x 40 x 20 mm de acordo com a norma ASTM D 2842-01. Os ensaios de absorção foram realizados a partir da imersão dos corpos de prova em água destilada em temperatura ambiente por 7 dias. A cada 24 horas, as amostras eram retiradas da água destilada, e secas superficialmente com o auxílio de papel absorvente. Em seguida, os corpos de prova foram pesados e recolocados na água novamente. A eficiência de absorção de água (W) foi definida pela Equação (1):

$$W (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde: m_f é a massa final da amostra e m_i é a massa inicial da amostra.

Três parâmetros diferentes foram aplicados para descrever os fenômenos de adsorção de água dos compósitos desenvolvidos no presente estudo. O coeficiente de difusão (D) ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) é determinado a partir do modelo Fickiano usando a Equação (2):

$$D = \pi \left(\frac{h\theta}{4W_s} \right) \quad (2)$$

Onde θ é a inclinação da porção linear da curva de sorção, h é a espessura inicial da amostra em mm e W_s é o ganho de peso máximo da amostra.

O coeficiente de permeabilidade (P) ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) sugere o efeito líquido de sorção S e

difusão D , e é descrito pela Equação (3):

$$P = D \times S \quad (3)$$

O coeficiente de sorção (S) descrito acima, que está alinhado à sorção de equilíbrio do principal penetrado, é estimado pela Equação (4):

$$S = \frac{Q_m}{Q_t} \quad (4)$$

Onde Q_m e Q_t são porcentagens molares de absorção de água no tempo infinito e no tempo t , respectivamente.

3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As estruturas químicas dos resíduos das cascas da noz macadâmia (MR), do PU puro e dos compósitos foram avaliadas utilizando o Espectrômetro Infravermelho de Transformação de Fourier (FTIR) (Perkin Elmer® Inc, modelo Spectrum 100, Massachusetts, EUA) com o acessório de reflectância total atenuada (ATR), por um modo de transmitância, com comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1} , 64 varreduras e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

3.2.5 Termogravimetria (TGA)

A Termogravimetria (TGA) foi realizada para detectar a estabilidade térmica e temperatura de decomposição das amostras, utilizando um analisador termogravimétrico SDT Q600 da TA Instruments. A faixa de temperatura foi de 25 - 600°C, sob atmosfera de fluxo de N_2 (10 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A equação (5) foi aplicada para investigar o índice de resistência ao calor (THRI) no fluxo de calor, como representado por ICDUYGU e colaboradores, 2019:

$$T_{HRI} = 0,49 \times [T_{5\%} + 0,6 \times (T_{30\%} - T_{5\%})] \quad (5)$$

Onde: T_{HRI} é a resistência ao calor, $T_{5\%}$ é a temperatura da perda de peso de 5% e $T_{30\%}$ da temperatura da perda de peso de 30%.

3.2.6 Difratometria de raios-X (DRX)

As estruturas físicas dos materiais foram analisadas por difração de Raios X utilizando um difratômetro (Rigaku, modelo Miniflex II). As condições de medição foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ com monocromador de grafite, tensão de 30 kV e corrente elétrica de 40 mA. Os padrões foram obtidos em intervalos angulares de 10–50° com 0,05 ° de passo angular e 1s por tempo de contagem. O índice de cristalinidade (IC) foi determinado para todos os compósitos através da razão entre dois fatores (NUNES et al., 2001 e DAI et al., 2014): i) a soma das áreas cristalinas dos difratogramas em relação à linha de base, e ii) a área total dos difratogramas em relação à linha de base (PARK et al., 2010). Assim, os valores obtidos representam quantitativamente o grau de ordenação de um polímero amorfo/cristalino.

3.2.7 Propriedades mecânicas

O PU puro e seus compósitos foram submetidos aos ensaios de compressão por uma máquina de ensaios EMIC (modelo DL2000) com garras pneumáticas com célula de carga de 5 kN, seguindo a norma ASTM D 695-15, com 5 mm.min⁻¹ a 20% de deformação. As dimensões das amostras dos corpos de prova foram de 50×50×25 mm e posicionadas entre as duas placas paralelas para compressão.

3.2.8 Envelhecimento Ambiental Natural

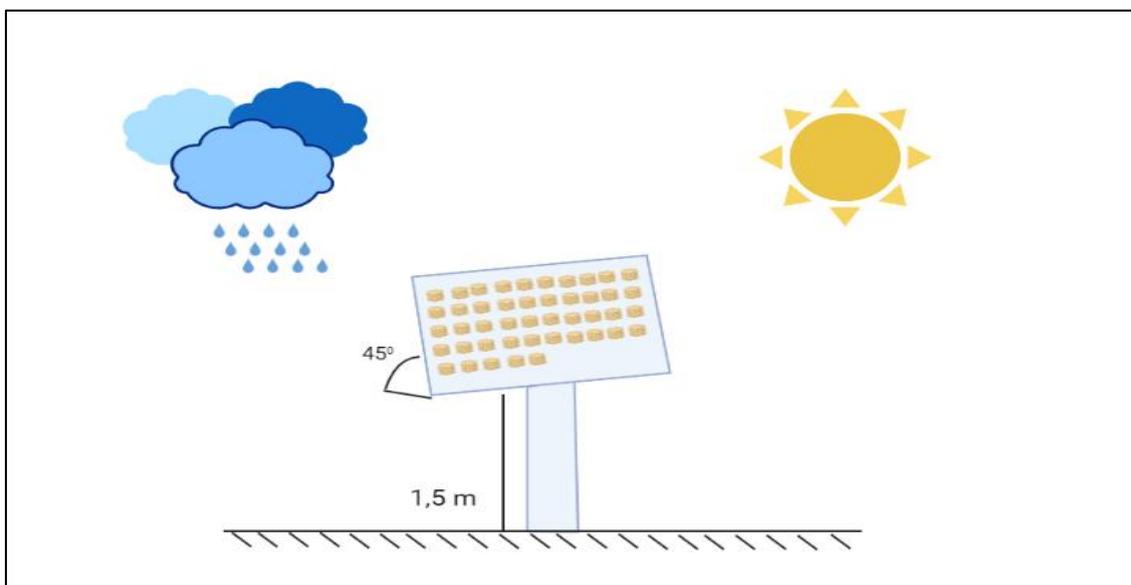
O PU puro e seus compósitos (PU + X% MR), foram submetidos ao envelhecimento

ambiental natural, realizado ao ar livre na cidade de Resende-RJ, situada a 397 metros de altitude e coordenadas geográficas (Latitude: 22° 27' 46" Sul, Longitude: 44° 27' 20" Oeste). De acordo com a Figura 11, as amostras de PU puro e seus compósitos (PU + % MR) foram fixadas a uma estrutura metálica com inclinação de 45°, orientada para o norte e dispostas a 1,5 m acima do piso. O envelhecimento ambiental natural foi realizado por 12 meses (novembro 2021 a novembro 2022) em conformidade com as normas padrões ASTM G-7 e ASTM G-147. O teste foi realizado em quintuplicata para cada tipo de amostra. As amostras foram avaliadas e pesadas ao longo da primeira semana, após dez dias e uma vez por mês ao longo de 12 meses. A perda de massa das amostras após o envelhecimento ambiental foi determinada pela diferença entre a massa da amostra após a exposição ao ar livre (m_f) e a massa da amostra antes da exposição (m_i) conforme descrito pela equação (6) (NGUYEN et al., 2018):

$$\text{Perda de peso (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

Onde: m_f é a massa final da amostra e m_i é a massa inicial da amostra

Figura 11 – Esquema representativo do dispositivo para o envelhecimento ambiental

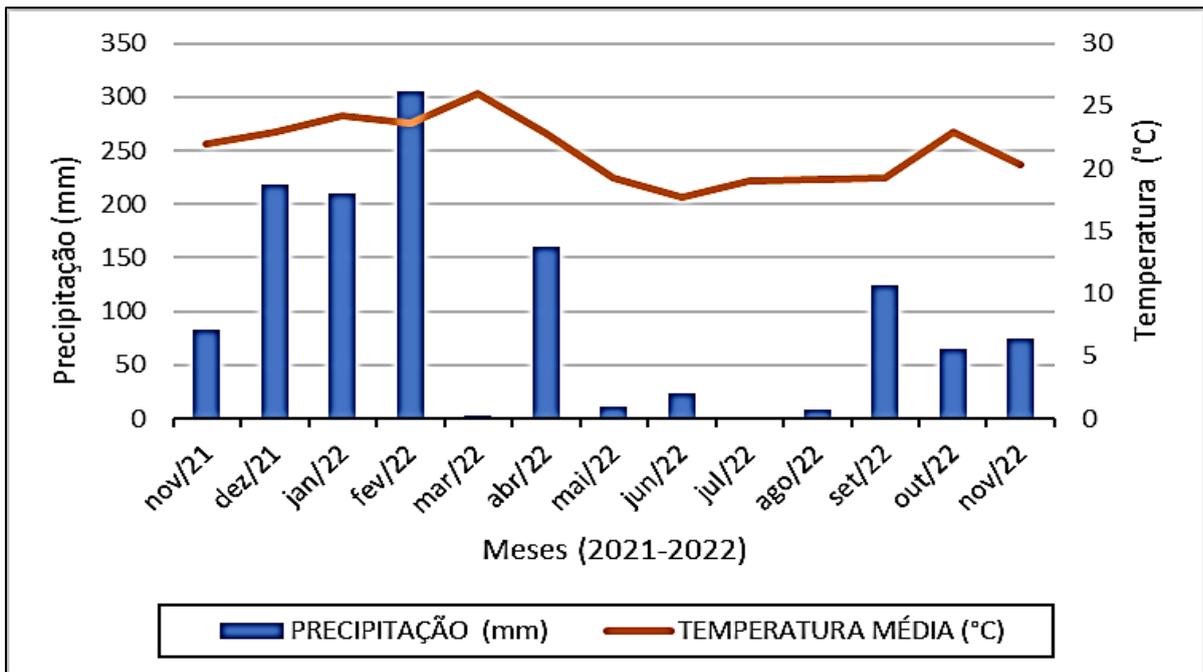


Fonte: A autora, 2023.

Os dados meteorológicos da cidade de Resende, RJ foram adquiridos no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para o período de 07 de Novembro de 2021 a 19 de Novembro de 2022. Os níveis de temperatura do ar (°C) e precipitação de chuva (mm) no

período de exposição estão disponíveis na Figura 12, cabe salientar que a planilha INMET_SE_RJ_A609_RESENDE disponível no site, apresenta vários dias sem dados impactando no baixo valor apresentado de precipitação de chuva no mês de março. De acordo com o INMET, durante o período de novembro de 2021 a novembro de 2022, a temperatura média anual foi de cerca de 21,5 °C.

Figura 12 - Condições meteorológicas de Resende-RJ (Nov2021/Nov2022)



Legenda: Período de exposição de Novembro 2021 a Novembro de 2022.

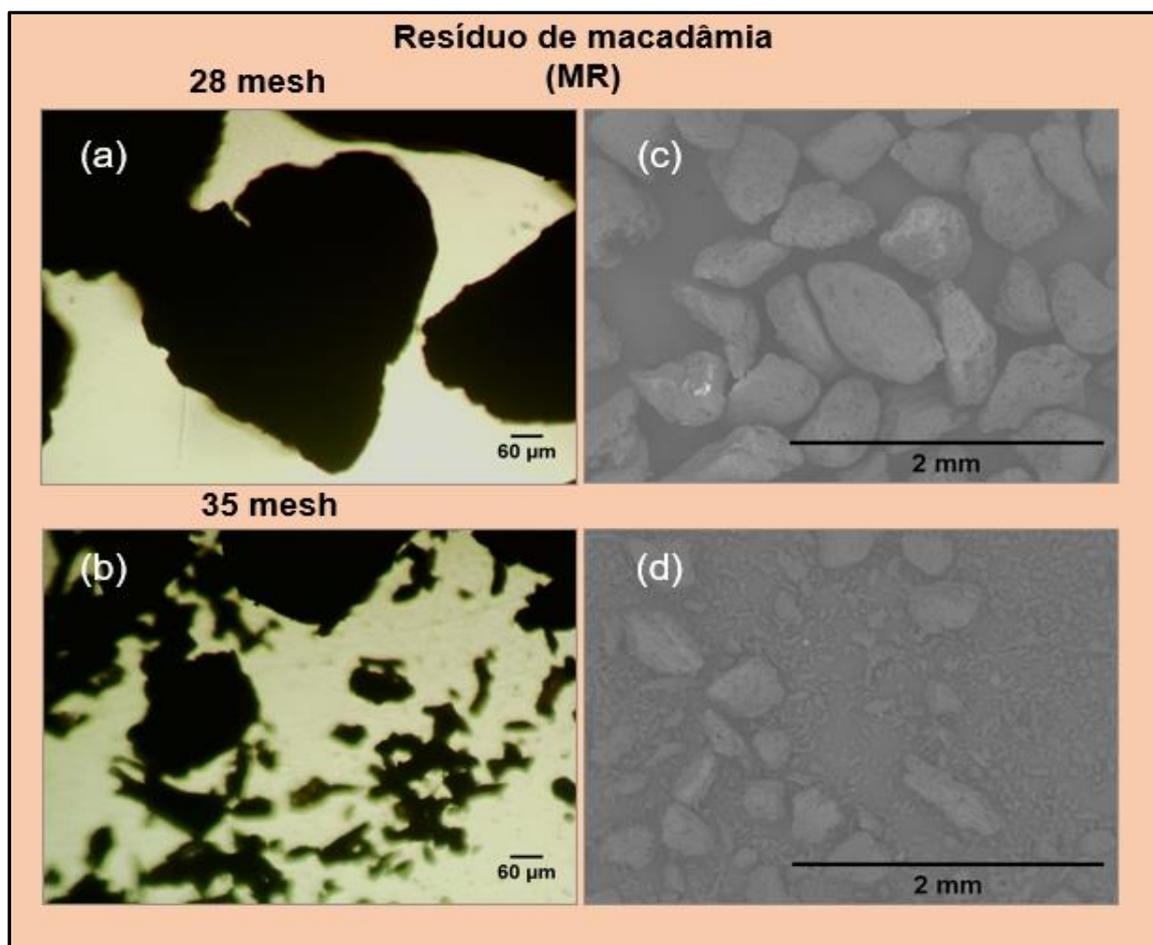
Fonte: Adaptado INMET, 2023.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise morfológica e densidade aparente

As micrografias dos resíduos das cascas da noz de macadâmia (MR), obtidas das análises de MO e MEV nas granulometrias (28 mesh e 35 mesh) mostraram uma superfície homogênea, conforme ilustrado na Figura 13. Comportamento semelhante foi observado em outras fibras naturais (GANDARA et al., 2020; CIPRIANO et al., 2019). Conforme relatado por Wechsler e colaboradores (2013), a casca da macadâmia é composta por polígonos que contêm fibras planas. As células são distribuídas aleatoriamente em forma de feixes. Essas características conferem ao resíduo grande tenacidade e excelentes propriedades mecânicas. Outra característica interessante a ser avaliada nos resíduos da macadâmia (MR) é a relação do comprimento médio e do diâmetro. Os valores médios encontrados de comprimento (L) e diâmetro (D) dos MR em 28 e 35 mesh foram $681,6 \pm 94,2$ e $405,7 \pm 64,3$ μm (MR 28); $389,8 \pm 101,7$ e $225,4 \pm 55,5$ μm (MR 35). A partir desses resultados, foram calculadas as relações (L/D) dos MR e os valores encontrados foram 1,68 e 1,73, respectivamente. Segundo Cipriano e colaboradores (2019), a densidade do endocarpo da macadâmia (ou seja, casca) é de cerca de 680 kg m^{-3} , configurando uma fibra com baixa densidade.

Figura 13 - Microscopia óptica e Microscopia eletrônica do MR



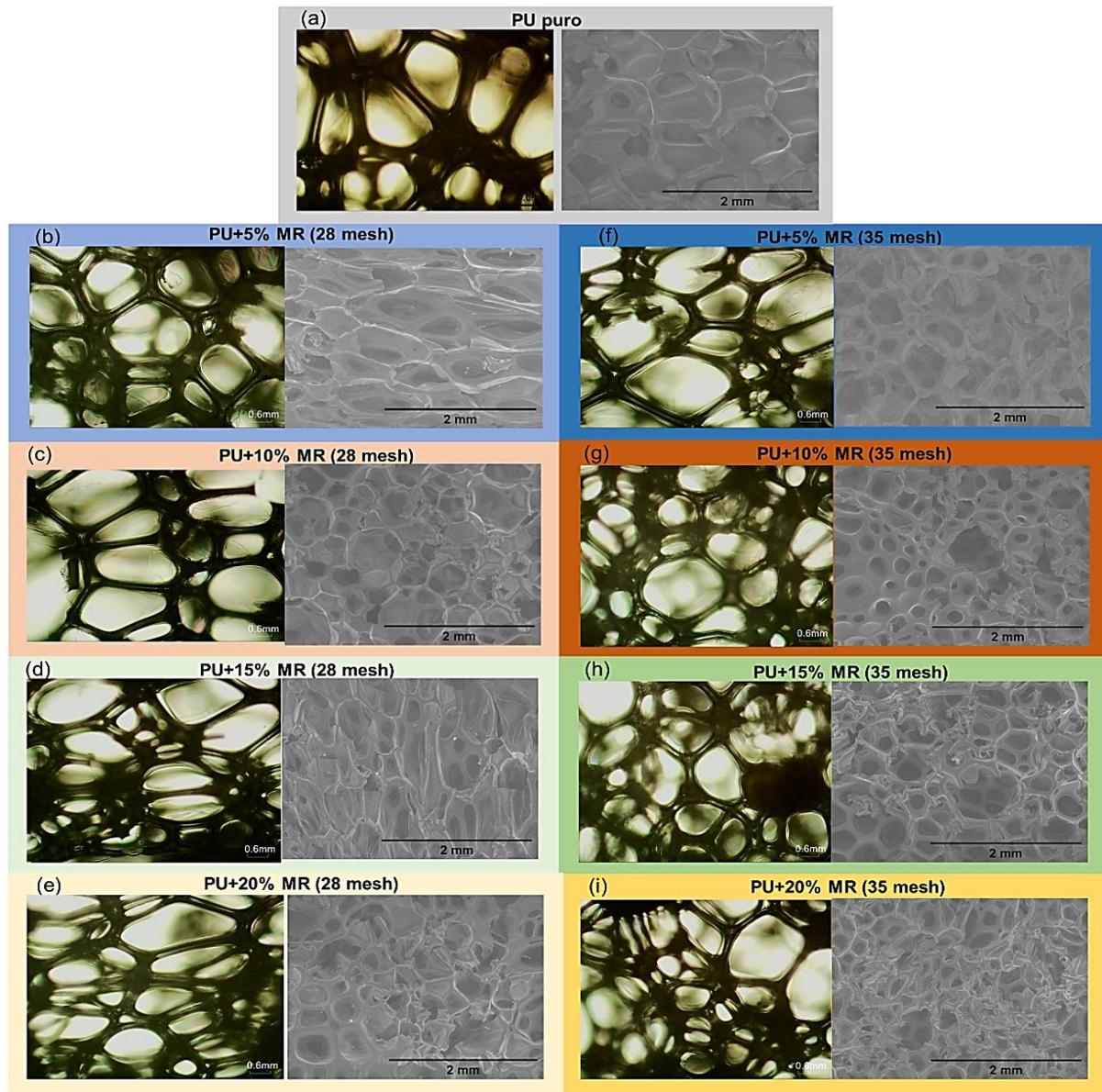
Legenda: comportamento morfológico do resíduo de macadâmia por microscopia óptica com ampliações de 40x (à esquerda) e imagens MEV com ampliações de 50x (à direita): (a) e (c) resíduo de macadâmia em 28 mesh; (b) e (d) resíduo de macadâmia em 35 mesh.

Fonte: A autora, 2023.

A análise micrográfica da espuma de PU pura Figura 14 (a) evidencia uma superfície porosa com alto teor de células fechadas e um pequeno número com rachaduras. A distribuição dos poros apresentou tamanho médio de $1485 \pm 531 \mu\text{m}$. No entanto, a inserção de resíduos de macadâmia alterou essas características, conforme observado na Figura 14 (b) e na Tabela 5. Analisando as micrografias dos compósitos e os valores disponíveis na Tabela 5, foi possível observar que os tamanhos dos poros dos compósitos diminuíram gradativamente de acordo com a inserção de resíduos de macadâmia (MR), dando maior destaque às amostras de PU + 20% MR que apresentaram redução de 40 e 44% para granulometrias de 28 e 35 mesh, respectivamente. Tendência semelhante foi obtida por Tiuc e colaboradores (2019) ao desenvolverem um novo material compósito à base de serragem e espuma de poliuretano. Segundo Czlonka e colaboradores (2019), a fibra natural atua como agente nucleante para a formação de poros. Com a nucleação de um número maior de células ocorrendo ao mesmo

tempo, a disponibilidade de gás diminui para o crescimento celular, ocasionando a formação de poros menores (SILVA et al., 2023; SILVA et al., 2020; HEJNA et al., 2020). Portanto, o tamanho do reforço é fundamental para a morfologia do compósito.

Figura 14 - Microscopia ótica e eletrônica do PU puro e seus compostos (PU+ X% MR)



Legenda: Ilustração da morfologia do PU puro e seus compostos obtidos por microscopia ótica com aumentos de 40x (à esquerda) e imagens MEV com aumentos de 50x (à direita): (a) PU puro, (b) PU+ 5% MR (28 mesh), (c) PU+10% MR (28 mesh), (d) PU+15% MR (28 mesh), (e) PU+20% MR (28 mesh), (f) PU+5% MR (35 mesh), (g) PU+ 10% MR (35 mesh), (h) PU + 15% MR (35 mesh) e (i) PU + 20% MR (35 mesh).

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 5 - Tamanho dos poros do PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)

Amostras	Tamanho do poro (μm)
PU puro	1485 \pm 531
PU + 5% MR (28 mesh)	1471 \pm 379
PU + 10% MR (28 mesh)	1452 \pm 579
PU + 15% MR (28 mesh)	1135 \pm 681
PU + 20% MR (28 mesh)	896 \pm 476
PU + 5% MR (35 mesh)	1380 \pm 737
PU+10% MR (35 mesh)	1059 \pm 320
PU+15% MR (35 mesh)	991 \pm 311
PU + 20% MR (35 mesh)	832 \pm 540

Fonte: A autora, 2023.

A Tabela 6 revela a densidade da espuma do PU puro e seus compósitos. A densidade aparente influencia diretamente no tipo de estrutura da espuma de PU e no seu desempenho mecânico. (KURASKA et al, 2020). Foi notado uma diferença na densidade dos compósitos quando comparados ao PU puro, bem como a interferência ocasionada pelo tamanho da fibra utilizada. Os compósitos com partículas de fibras em 28 mesh apresentaram densidades entre 37,18 e 43,83 kg.m^{-3} e os compósitos com partículas de fibras em 35 mesh apresentaram densidades entre 37,19 e 46,14 kg.m^{-3} . Esses valores aumentaram gradativamente para os compósitos dando mais destaque às amostras reforçadas com maior teor de fibra (20% em massa). Isso pode ser explicado pela diminuição do tamanho dos vazios da espuma de PU ocupados pelas partículas dos resíduos, o que induz um aumento do número de poros. (MARTINS et al., 2020).

Tabela 6 – Densidade Aparente do PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)

Amostras	Densidade (kg.m ⁻³)
PU puro	37,16 ± 0,74
PU + 5% MR (28 mesh)	37,18 ± 0,58
PU + 10% MR (28 mesh)	39,85 ± 2,68
PU + 15% MR (28 mesh)	40,37 ± 1,43
PU + 20% MR (28 mesh)	43,83 ± 1,85
PU + 5% MR (35 mesh)	37,19 ± 0,41
PU+10% MR (35 mesh)	40,51 ± 0,39
PU+15% MR (35 mesh)	41,46 ± 0,60
PU + 20% MR (35 mesh)	46,14 ± 0,68

Fonte: A autora, 2023.

Comportamento semelhante foi observado por Martins et al. (2020) ao inserir fibras da palmeira na matriz de PU com diferentes granulometrias, as quais influenciaram diretamente na densidade dos compósitos. Segundo os autores, diferentes quantidades de carga atuam como pontos de nucleação induzindo o aumento do volume dos poros e, conseqüentemente, maiores valores de densidade. A literatura reporta esse tipo de situação com diferentes fibras naturais inseridas no PU (DE OLIVEIRA et al., 2022; MAIA et al., 2021; MARTINS et al., 2021b; GANDARA et al., 2020).

As densidades apresentadas pelos compósitos reforçados com MR 28 e 35 mesh corroboram com suas morfologias. Os compósitos com os menores teores de MR apresentaram menor densidade devido aos poros abertos e menor quantidade. Em contrapartida, os compósitos com maior teor de MR apresentaram maior densidade devido aos poros mais fechados e maior quantidade.

4.2 Ângulo de contato (AC)

Os valores dos ângulos de contato (AC) do PU puro e seus compósitos (PU + % MR) estão demonstrados na Figura 15, a qual realçou que os compósitos apresentaram caráter hidrofóbico quando comparados ao PU puro. Essa tendência pode ser observada por alguns

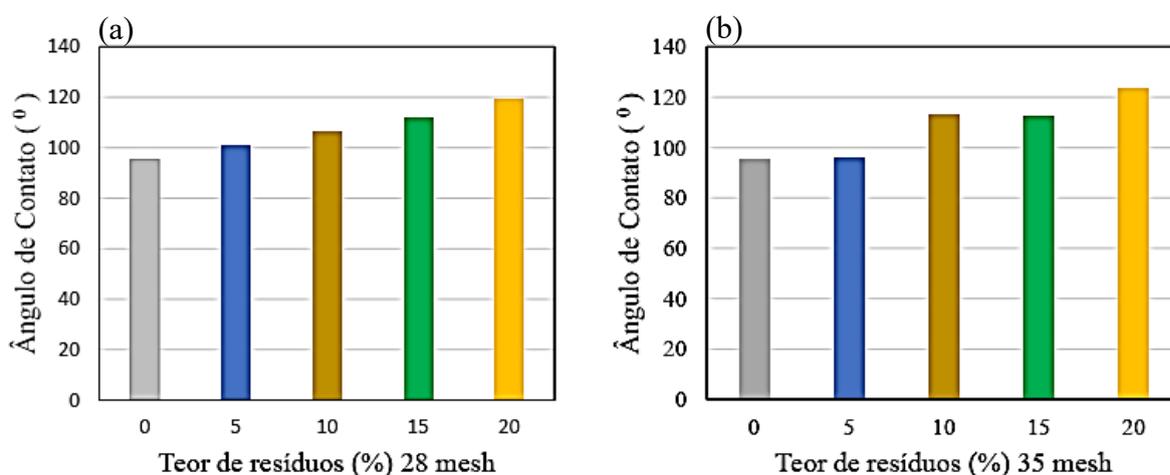
trabalhos recentes da literatura (DE OLIVEIRA et al., 2022; MAIA et al.,2022; Martins et al., 2021). Segundo Sabu e colaboradores (2021), os materiais porosos podem ser classificados em: (a) super hidrofílico, (AC) de 0 a 30°; (b) hidrofílico, (AC) de 30 a 90°; (c) hidrofóbico, (AC) maior que 90° e (d) super hidrofóbico, (AC) superior a 150°.

Amorim e colaboradores (2021), obtiveram resultados similares ao avaliar o efeito da quantidade de resíduos de bagaço de malte e acerola (0 a 20% em massa) no desenvolvimento de biocompósitos hidrofóbicos de poliuretano a base de óleo de mamona. Foi descrito que os biocompósitos reforçados com resíduos agroindustriais, também apresentaram valores de ângulos de contato superiores ao PU puro.

No presente estudo, os compósitos reforçados com 20% em peso de resíduos da casca de macadâmia se destacaram quando comparados aos demais compósitos devido aos valores elevados de AC de 119,11° e 123,20° para partículas de 28 e 35 mesh, respectivamente conforme ilustrado na Tabela 7. Esses resultados podem ser associados ao aumento da rugosidade devido à inserção da fibra na matriz de PU favorecendo à obtenção de compósitos com boa repulsão à água.

Outra hipótese para o bom caráter hidrofóbico dos compósitos pode ser atribuída à elevada presença dos segmentos duros na sua composição. Amorim e colaboradores (2021), relataram que esses segmentos são responsáveis pela alta densidade de reticulação entre as ligações de hidrogênio e as cadeias de PU proporcionando altos valores de ângulo de contato.

Figura 15 - Ângulo de contato do PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)



Legenda: (a) compósitos reforçados com fibras de 28 mesh, (b) compósitos reforçados com fibras de 35 mesh.
Fonte: A autora, 2023.

Tabela 7 – Ângulo de Contato do PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)

Amostras	AC (°)
PU puro	95,31 ± 0,35
PU + 5% MR (28 mesh)	101,37 ± 0,99
PU + 10% MR (28 mesh)	106,60 ± 0,43
PU + 15% MR (28 mesh)	112,22 ± 3,76
PU + 20% MR (28 mesh)	119,11 ± 0,16
PU + 5% MR (35 mesh)	95,70 ± 0,74
PU+10% MR (35 mesh)	112,89 ± 0,13
PU+15% MR (35 mesh)	112,60 ± 0,24
PU + 20% MR (35 mesh)	123,20 ± 2,42

Fonte: A autora, 2023.

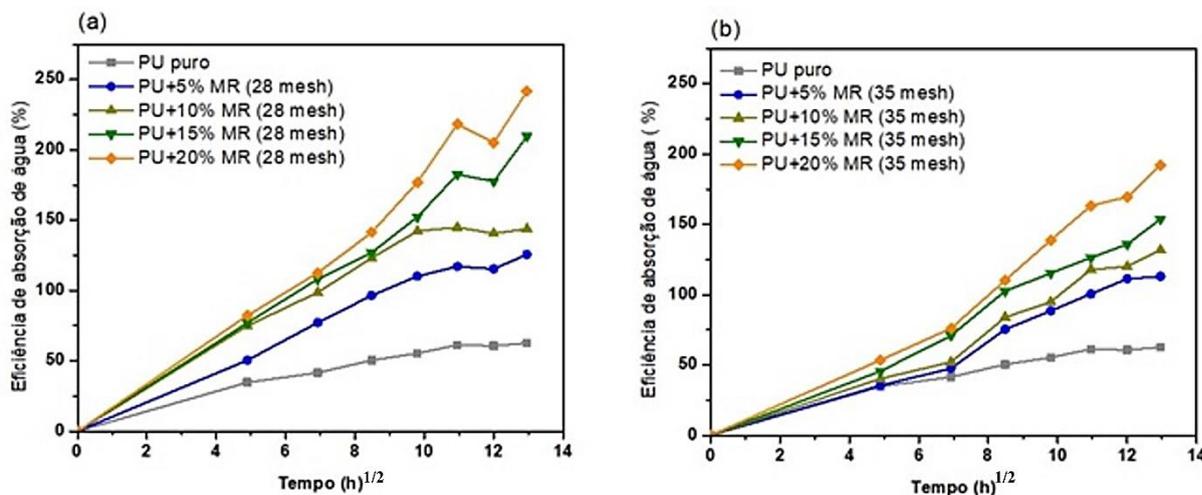
Além disso, observou-se que os compósitos reforçados com resíduo de macadâmia (35 mesh) apresentaram os melhores valores de AC quando comparados ao PU puro e outras formulações. Esse comportamento pode ser associado à morfologia e ao tamanho dos poros, uma vez que as partículas menores (35 mesh) garantiram a formação de poros menores e, conseqüentemente, menor permeação de água na matriz de PU.

4.3 Absorção de água

A Figura 16 mostra o desempenho de absorção de água em função do tempo de imersão para PU puro e seus compósitos. Pode-se observar a rápida velocidade de absorção durante as primeiras 1h e 12h para PU reforçado com partículas maiores e menores, respectivamente.

O PU puro demonstrou uma capacidade de absorção de água em torno de 62,7% (Tabela 8). Ao inserir os resíduos da casca de macadâmia na matriz de PU, houve uma grande variação nesses valores. Pode-se observar que os compósitos reforçados com 15% e 20% em peso de MR (28 mesh) apresentaram um aumento na absorção de água de 209,7% e 241,7%, respectivamente. Um comportamento semelhante foi observado pelos compósitos reforçados com 15% e 20% em peso de MR (35 mesh), apresentando um aumento na absorção de água de 153,7% e 192,2%.

Figura 16 - Curvas de absorção de água do PU puro e seus compostos (PU+ X% MR)



Legenda: (a) compostos reforçados com MR de 28 mesh, (b) compostos reforçados com MR de 35 mesh.

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 8 - Comportamento de absorção de água do PU puro e compostos

Amostras	Eficiência de Absorção W (%)	Coefficiente de Sorção S	Coefficiente de difusão D (mm ² . s ⁻¹)	Coefficiente de permeabilidade P (mm ² . s ⁻¹)
PU puro	62,70	1,20	9,93.10 ⁻⁴	1,19.10 ⁻³
PU+5% MR (28 mesh)	125,58	1,27	9,14.10 ⁻⁴	1,16.10 ⁻³
PU+10% MR (28 mesh)	143,83	1,21	9,50.10 ⁻⁴	1,15. 10 ⁻³
PU+15% MR (28 mesh)	209,66	1,51	1,63.10 ⁻³	2,47. 10 ⁻³
PU+20% MR (28 mesh)	241,68	1,52	1,78.10 ⁻³	2,70. 10 ⁻³
PU+5% MR (35 mesh)	112,96	1,40	2,03.10 ⁻³	2,83. 10 ⁻³
PU+10% MR (35 mesh)	131,76	1,46	2,03.10 ⁻³	2,97. 10 ⁻³
PU+15% MR (35 mesh)	153,74	1,52	1,96.10 ⁻³	2,99. 10 ⁻³
PU+20% MR (35 mesh)	192,17	1,46	1,21.10 ⁻³	1,77. 10 ⁻³

Fonte: A autora, 2023.

Esses resultados evidenciados na Figura 16 e na Tabela 8, corroboram com os dados de molhabilidade e estão associados ao tamanho das partículas. As partículas maiores (28 mesh) têm uma grande área de superfície garantindo que mais grupos –OH estejam disponíveis para interagirem com as moléculas de água.

Outro fator que afeta esse comportamento é a inserção dos resíduos lignocelulósicos na

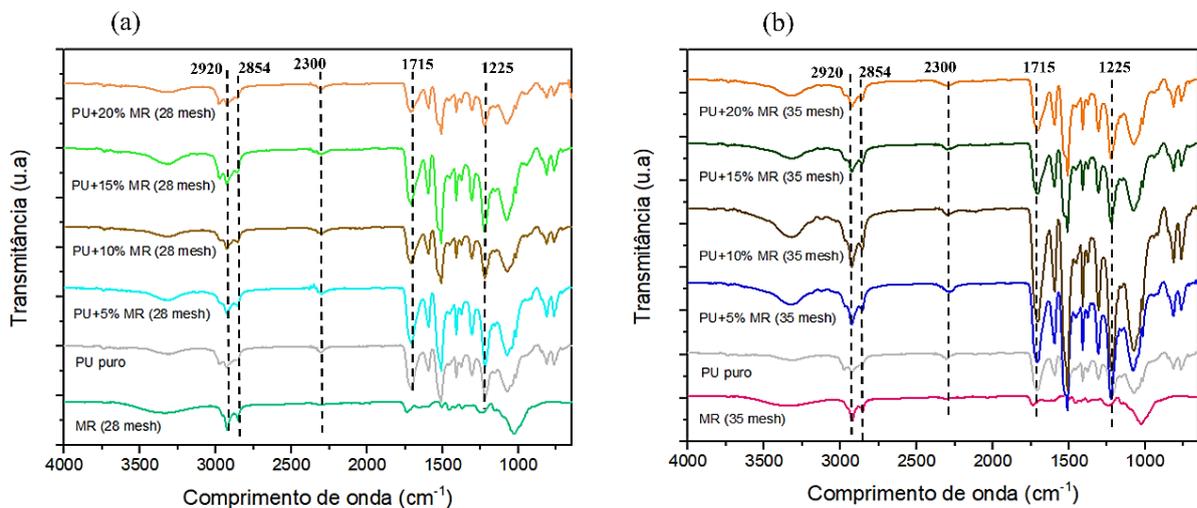
matriz de PU. Os experimentos foram realizados de acordo com Sair e colaboradores (2018), que relataram uma tendência semelhante ao estudar as propriedades de biocompósitos de poliuretano reforçados com fibra de cânhamo. Os autores afirmam que a fibra de cânhamo composto de um material lignocelulósico tem um caráter hidrofílico, aumentando a porcentagem de água que pode ser armazenada pelos biocompósitos (DE OLIVEIRA et al., 2022).

Em relação aos valores dos coeficientes de sorção (S), difusão (D) e permeabilidade (P), o PU puro mostrou absorver menos água destilada quando comparado aos compósitos, principalmente, as amostras com maiores teores de resíduos de ambas as granulometrias. Este comportamento pode ser justificado devido a uma estrutura de células mais fechadas que reduz a absorção de umidade. Alguns trabalhos recentes relatam a influência de fibras naturais como carga em espumas de poliuretano para adsorção de água (de Oliveira et al., 2022; Sair et al., 2019, 2018).

4.4 Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 17 mostra os espectros FTIR do resíduo de macadâmia (MR), PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR) em diferentes granulometrias de 28 e 35 mesh, a fim de evidenciar os grupos funcionais presentes em cada material.

Figura 17 – Espectros de FTIR de MR, PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)



Legenda: (a) MR (28 mesh), PU puro, PU+ (5-20 %) MR (28 mesh) na faixa de 4000–650 cm^{-1} ;
(b) MR (35 mesh), PU puro, PU+ (5-20 %) MR (35 mesh) na faixa de 4000–650 cm^{-1} .

Fonte: Aautora, 2023.

No espectro de MR da Figura 17 (a) e (b) uma banda em $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ foi observada, indicando o alongamento simétrico do grupo $-\text{OH}$ presentes nos resíduos e comum a todos os materiais lignocelulósicos (MAIA et al, 2022; AMORIM et al, 2021; SONG et al, 2020). As bandas de $2923-2854\text{ cm}^{-1}$ são atreladas ao alongamento simétrico e assimétrico dos grupos metila e metileno $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ característicos dos componentes de celulose, lignina e hemicelulose presentes no MR e nos compósitos. (DE OLIVEIRA et al., 2022; JUNCHEN et al., 2018). As bandas de 1740 e 1250 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento vibracional do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ característico da hemicelulose - lignina e da carbonila conjugada em anéis aromáticos presentes na lignina. (AMORIM et al, 2021., FONTANA et al, 2018). A banda 1026 cm^{-1} é relacionada ao estiramento de $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{H}$ da celulose. (MAIA et al 2022; SONG et al, 2020). Segundo Cortat e colaboradores (2021), esses picos são esperados por serem característicos de resíduos lignocelulósicos.

Considerando o espectro puro do PU, várias vibrações podem confirmar que as ligações de uretano ($-\text{NHCOO}-$) foram formadas com sucesso durante a expansão entre o grupo isocianato e a hidroxila presente no poliálcool poliéster de mamona (DE OLIVEIRA et al, 2022). Os picos em 1715 cm^{-1} (vibração de estiramento $\text{C}=\text{O}$ da ligação do uretano), 1600 cm^{-1} (vibração $\text{C}-\text{N}$), 1413 cm^{-1} (estiramento $\text{C}-\text{C}$ de aromáticos) podem explicar tal comportamento. Além disso, as bandas na faixa de 1020 a 1070 cm^{-1} também podem ser observados e estão associados à ligação $\text{C}-\text{O}$ do poliéster do poliálcool do óleo da mamona e as bandas 817 cm^{-1} e 759 cm^{-1} estão associadas à ligação $\text{C}-\text{H}$ dos anéis aromáticos do grupo isocianato (DE OLIVEIRA et al, 2022).

O espectro do PU puro e seus compósitos apresentaram semelhanças, entretanto, algumas alterações nas bandas características de PU foram encontradas nos compósitos após a inserção de resíduos de macadâmia (MR). Analisando os espectros dos compósitos, as bandas hidroxila e uretano se sobrepõem em $3500-3150\text{ cm}^{-1}$. Comportamento semelhante pode ser observado por Maia e colaboradores (2021), por Martins e colaboradores (2021a) ao avaliarem os grupos funcionais presentes na espuma de PU reforçada com resíduos de artemísia e açaí, respectivamente. Esse fato pode ser explicado devido às ligações intermoleculares e intramoleculares estabelecidas entre os grupos hidroxila nas fibras de celulose e o isocianato (JABBER et al, 2021). Além disso, outras bandas de absorção são observadas nos espectros de PU puro e seus compósitos como as $2920-2850\text{ cm}^{-1}$ associadas ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$. (DE OLIVEIRA et al., 2022; AMORIM et al., 2021). A presença da banda 2300 cm^{-1} está relacionada à conversão incompleta de diisocianato em uretano evidenciado tanto no PU puro quanto nos compósitos. (SILVA et al., 2023;

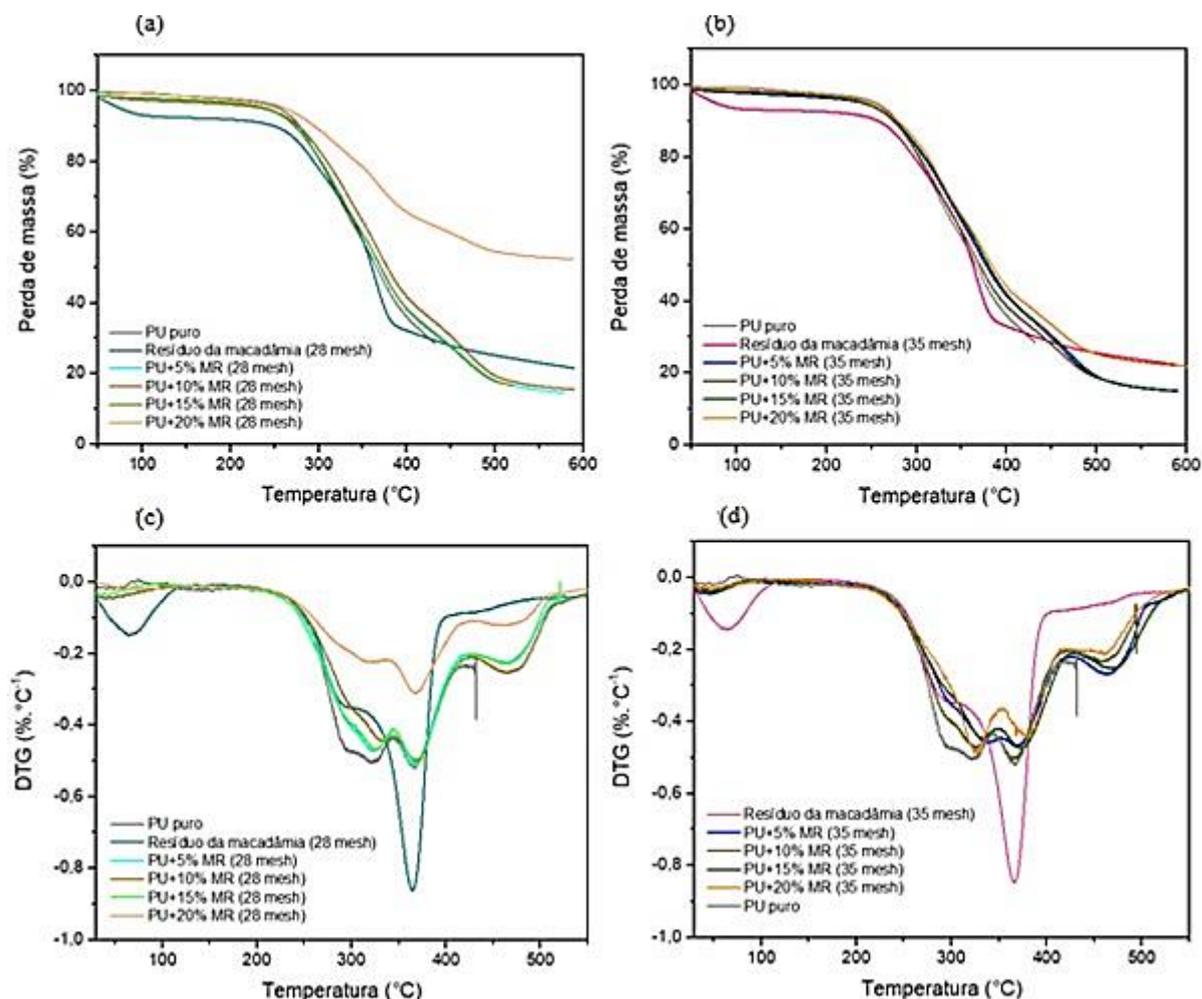
BARSZCZEWSKA-RYBAREK et al., 2022). Ao avaliar a inserção da MR ao PU, nota-se um aumento na intensidade das bandas em 1715 e 1225 cm^{-1} , que correspondem à interação da carbonila do uretano com os resíduos da noz de macadâmia (SILVA et al., 2023; CZLONKA et al., 2020).

Portanto, com base nos espectros de FTIR dos compósitos é possível afirmar que, independentemente do tamanho das partículas, os resíduos de macadâmia tiveram uma afinidade química com a matriz de PU.

4.5 Termogravimetria (TGA) e Derivadas termogravimétricas (DTG)

O comportamento térmico do resíduo de macadâmia, PU puro e seus compósitos pode ser observado nas curvas termogravimétricas (TGA) na Figura 18 (a) e (b) e suas derivadas termogravimétricas (DTG) na Figura 18 (c) e (d). A perda de massa que ocorreu em cada amostra foi monitorada em função da temperatura e a Tabela 9 elucida os valores das porcentagens de perda de peso na respectiva faixa de temperatura dos materiais.

Figura 18 - Gráficos TGA e DTG de MR, PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)



Legenda: (a) e (c) PU puro, MR e compósitos (5-20%) reforçados com resíduo de 28 mesh; (b) e (d) PU puro, MR e compósitos (5-20%) reforçados com resíduo de 35 mesh.

Fonte: A autora, 2023.

A curva TGA dos resíduos de macadâmia apresentou três eventos, o primeiro evento térmico ocorreu em torno de 100 °C devido ao grupo OH presente no resíduo da macadâmia. O segundo evento térmico ocorreu entre 200 °C a 300 °C, atribuído à degradação da hemicelulose. O terceiro evento térmico ocorreu em torno de 300 a 340 °C devido à decomposição da lignina e formação dos resíduos (DE OLIVEIRA et al., 2022).

As curvas TGA dos compósitos apresentaram semelhanças com o PU puro, com dois estágios de degradação (MARTINS et al., 2021 c). A degradação e a perda de massa do primeiro evento correspondem ao rompimento do grupo uretano, e no caso dos compósitos tende a diminuir a medida em que os resíduos da macadâmia são incorporados ao PU, apresentando maior estabilidade térmica (TIUC et al., 2021; MARTINS et al., 2020). Martins e colaboradores (2020), evidenciaram um comportamento similar ao inserir fibras provenientes da palmeira real

australiana ao PU derivado do óleo de mamona.

Tabela 9 - Principais resultados obtidos pelos gráficos TGA e DTG do PU puro, do resíduo da macadâmia e seus compósitos

Amostras	T_{máx1} (°C)	T_{máx2} (°C)	T_{início} (°C)	T_{5%} (°C)	T_{30%} (°C)	T_{HRI} (°C)	Resíduo (%)
PU puro	321,5	365,6	258,0	254,8	322,6	144,8	9,5
MR (28 mesh)	289,1	363,7	262,2	75,3	322,9	109,7	25,2
PU+5% MR (28 mesh)	320,9	364,5	260,9	236,3	325,8	142,1	18,1
PU+10% MR (28 mesh)	332,5	367,8	265,6	237,1	333,8	144,6	19,4
PU+15% MR (28 mesh)	324,0	367,6	262,0	241,7	325,6	143,1	17,8
PU+20% MR (28 mesh)	316,9	367,8	262,7	262,3	379,5	163,0	54,8
MR (35 mesh)	291,9	365,1	260,9	76,8	325,7	110,8	25,6
PU+5% MR (35 mesh)	325,3	368,5	261,5	240,1	332,3	144,8	18,8
PU+10% MR (35 mesh)	323,9	363,8	257,4	244,6	326,2	143,8	19,1
PU+15% MR (35 mesh)	331,1	372,0	270,6	241,4	334,1	145,5	19,2
PU+20% MR (35 mesh)	325,7	380,7	260,4	245,9	334,1	146,4	25,3

Fonte: A autora, 2023.

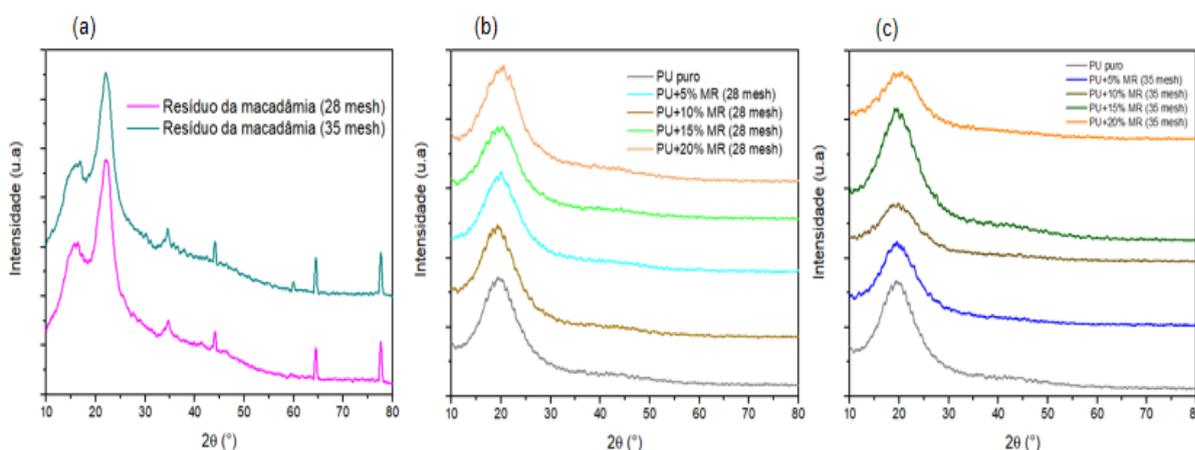
O segundo evento de degradação e perda de massa está relacionado à quebra da ligação éster do polioliol, onde os compósitos apresentaram maiores temperaturas de degradação (MAIA et al., 2022). No entanto, a taxa máxima de degradação de todos os materiais ocorreu em torno de 440 a 470 °C conforme ilustrado na Figura 18. Resultados semelhantes foram observados por Martins e colaboradores (2021a), no estudo do caroço de açaí como carga em poliuretano à base de mamona, obtendo um ecosorvente para avaliar a capacidade de sorção de subproduto de impacto na indústria alimentícia.

De maneira geral, comparando a perda de massa do polímero, do resíduo da noz de macadâmia e dos compósitos nota-se que a fibra se tornou mais estável quando inserida na matriz polimérica, uma vez que a perda de massa dos compósitos diminuiu comparada ao resíduo da noz de macadâmia nas granulometrias de 28 e 35 mesh, conforme mostrado na Tabela 9, o que ocasionou uma diferença no índice de resistência ao calor (T_{HRI}). No entanto, o teor de resíduo e a granulometria do mesmo influencia nesse índice de resistência ao calor. O compósito PU+20% MR (28 mesh) apresentou um aumento no índice de 12,5% quando comparado ao PU puro.

4.6 Difractometria de raios-X (DRX)

A Figura 19 evidencia as características físicas do resíduo de macadâmia (MR), PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR) obtidos pela técnica de difração de raios X.

Figura. 19 - Difratomogramas de raios X dos MR, PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)



Legenda: (a) resíduos de macadâmia em 28 e 35 mesh; (b) PU puro e compósitos reforçados com (5-20%) MR (28 mesh); (c) compósitos reforçados com (5-20%) MR (35 mesh).

Fonte: A autora, 2023.

Os difratogramas de raios-X do resíduo de macadâmia mostraram comportamento típico de uma estrutura cristalina, com picos 2θ em 16° e 22° referente aos planos (101) e (002) independentes da granulometria do resíduo (MARTINS et al., 2020). Por outro lado, os difratogramas de raios X do PU puro apresentaram comportamento amorfo, observado pela ausência de picos cristalinos. Assim, a adição de resíduos de macadâmia ao PU causou uma alteração na estrutura dos compósitos, quando comparado ao PU puro. Um pico amplo a 19° foi observado e está associado aos resíduos lignocelulósicos, devido à presença de material celulósico com regiões semicristalinas (DE OLIVEIRA et al., 2022). O deslocamento referente a 19° é atribuído à interação química entre o PU puro e o teor de MR. No entanto, o teor de MR influenciou na intensidade desses picos devido à falta de homogeneidade durante a dispersão da carga e à não existência de uma estrutura estável e uniforme. Vários autores observaram comportamento semelhante ao adicionarem fibras lignocelulósicas ao PU (DE OLIVEIRA et al., 2022; GANDARA et al., 2020; MARTINS et al., 2021c).

4.7 Propriedades Mecânicas

A Tabela 10 evidencia a influência do MR incorporado ao PU quanto as propriedades mecânicas em termos de resistência à compressão.

Tabela 10 - Resistência à compressão do PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR)

Amostras	Resistência à compressão (MPa)
PU puro	0,24 ± 0,01
PU+5% MR (28 mesh)	0,23 ± 0,03
PU+10% MR (28 mesh)	0,21 ± 0,02
PU+15% MR (28 mesh)	0,21 ± 0,05
PU+20% MR (28 mesh)	0,27 ± 0,02
PU+5% MR (35 mesh)	0,22 ± 0,02
PU+10% MR (35 mesh)	0,15 ± 0,02
PU+15% MR (35 mesh)	0,18 ± 0,02
PU+20% MR (35 mesh)	0,19 ± 0,02

Fonte: A autora, 2023.

Analisando os dados obtidos nota-se que o PU puro tem uma resistência à compressão de $0,24 \pm 0,01$ MPa. Na literatura, resultado semelhante foi relatado por Moghim e colaboradores (2019). Ao incorporar MR na matriz de PU, o tamanho da partícula exerceu certa influência nos valores de resistência à compressão. Os compósitos reforçados com partículas de 28 mesh são mais resistentes à compressão quando comparados às amostras reforçadas com as de 35 mesh. O compósito PU+20% MR (28 mesh) obteve um aumento de resistência à compressão de 12,5% comparada à espuma do PU puro. Ao estudar compósitos de poliuretano e resíduos de balsa de palmeira, Zanini e colaboradores (2022), relataram uma tendência desse aumento na resistência, a qual pode ser atribuída à interação dos grupos isocianato da matriz PU e grupos O-H das fibras celulósicas. Em contrapartida, as demais concentrações apresentam um leve decréscimo desses valores e uma hipótese para esse comportamento é a possível aglomeração das fibras (CZLONKA et al., 2020). Pode-se notar também que os compósitos reforçados com menor tamanho de MR (35 mesh) apresentaram valores menores de resistência à compressão. A estrutura celular da espuma reforçada com partículas menores possui uma matriz mais porosa em comparação às outras concentrações. Esta característica pode diminuir

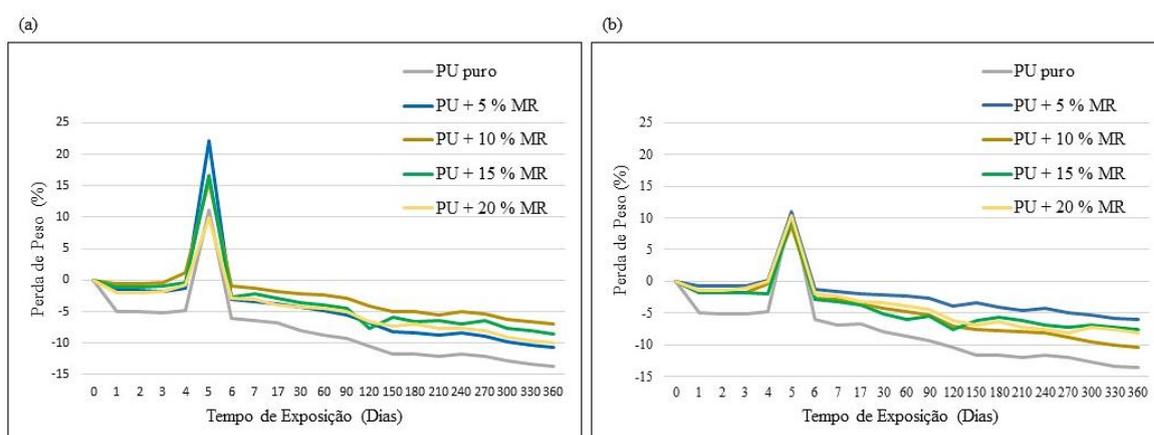
a densidade de reticulação da matriz de PU, prejudicando suas propriedades mecânicas. Uma tendência semelhante foi relatada por de Oliveira e colaboradores (2022), ao avaliar o efeito do resíduo de açaí em espuma de poliuretano à base de polioliol de mamona.

4.8 Envelhecimento Ambiental

4.8.1 Perda de peso do PU puro e seus compósitos após Envelhecimento Ambiental

Ao longo do período de Novembro de 2021 a Novembro de 2022 foram pesadas as amostras de PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR) com intervalo de 24 horas nos primeiros sete dias. Novas pesagens foram realizadas dez dias depois e finalmente as amostras foram pesadas uma vez por mês. A Figura 20 (a) e (b) demonstra a perda de peso em função do tempo de exposição ao ar livre do PU puro e seus compósitos em granulometrias de 28 (mesh) e 35 (mesh) respectivamente.

Figura 20 – Gráfico da Perda de peso (%) X Período de Exposição ao ar livre (Dias)



Legenda: (a) PU puro e seus compósitos reforçados com resíduo de 28 mesh; (b) PU puro e seus compósitos reforçados com resíduo de 35 mesh.

Fonte: A autora, 2023.

Os resultados obtidos na primeira semana da perda de peso do PU puro e seus compósitos (PU + % MR) nas granulometrias de 28 e 35 mesh evidenciaram um ganho significativo em peso de todas as amostras no 5^o dia (11/Nov/2021) comparados aos demais dias do período do envelhecimento. Uma hipótese possível para esse comportamento é a

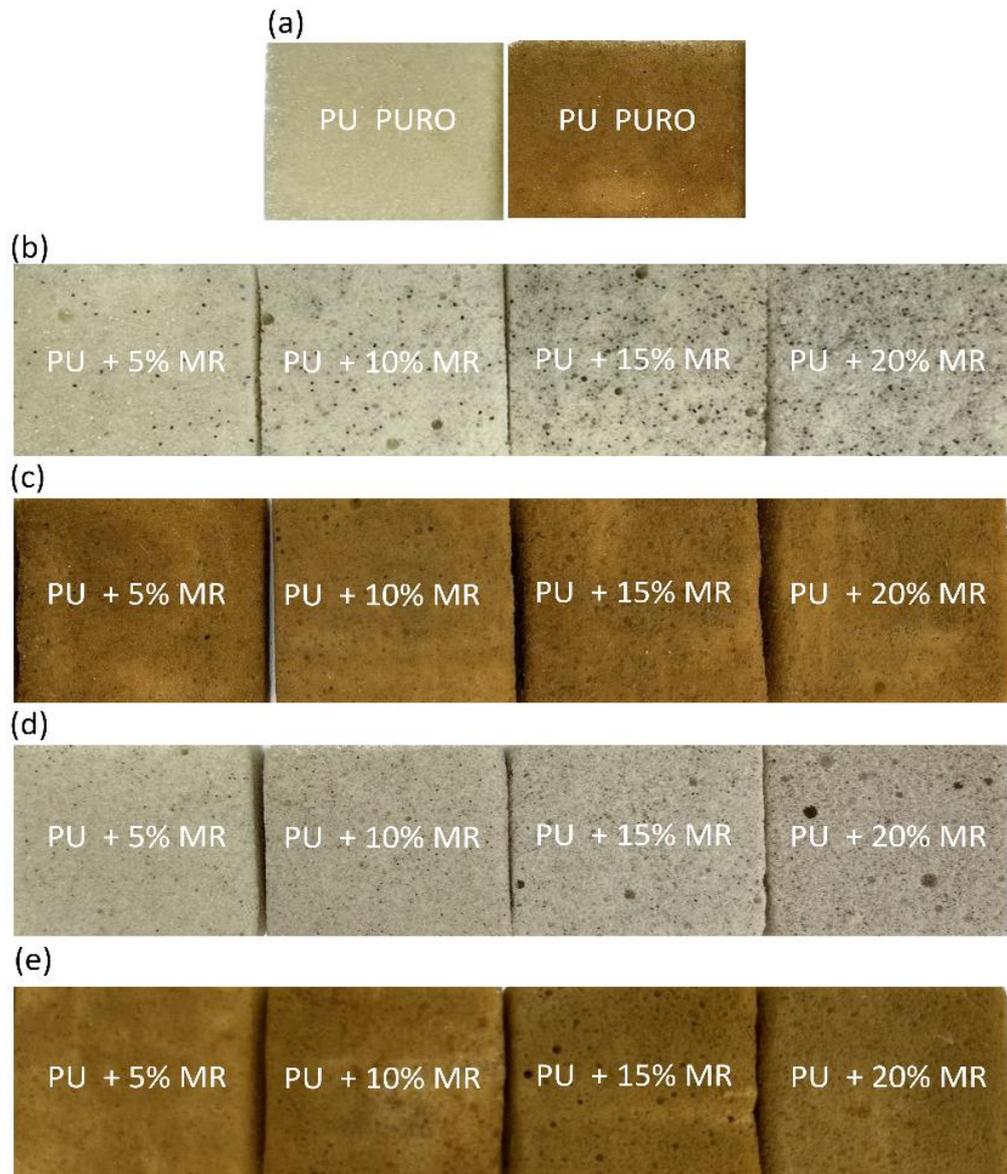
absorção de água em virtude do dia chuvoso. As amostras dos compósitos com MR na granulometria de 28 mesh apresentaram maior ganho comparados aos compósitos com MR na granulometria de 35 mesh e ao PU puro. Os valores mais representativos encontrados foram de $22,13\% \pm 0,20$ para PU + 5% MR (28 mesh), $10,96\% \pm 0,19$ para PU + 5% MR (35 mesh) e $11,06\% \pm 0,22$ para PU puro. Segundo Maia e colaboradores (2022), o caráter hidrofílico presente nas fibras naturais é a principal razão para essa absorção de água. Elevados valores de absorção de água produzem degradação química como a clivagem do grupo uretano presente na cadeia polimérica (POSSART e ZIMMER, 2022).

Ao longo dos meses de Novembro de 2021 a Novembro de 2022 foi observado uma perda de peso gradual do PU puro e seus compósitos com diferentes teores e tamanhos de resíduos conforme ilustrado na Figura 20 (a) e (b).

Estudo recente relacionou o efeito do intemperismo com a possibilidade de alteração química entre a fibra/matriz do material promovido pela perda de peso e diminuição das propriedades mecânicas (MAIA et al., 2022b). Joshim e colaboradores (2022) desenvolveram um nanocompósito de poliuretano reforçado com nanozircônia e nanoceria para a atuação em revestimento têxtil, e demonstraram que os nanocompósitos reforçados com 5% de ambas as cargas apresentaram redução na resistência ao intemperismo causados possivelmente, pela aglomeração da carga na matriz de poliuretano, a qual aglomeração pode ocasionar a separação de fases entre as nanopartículas e o poliuretano (JOSHIM, SANDHOO e ADAK, 2022).

Além da perda de peso das amostras após o envelhecimento ambiental ao longo do período de um ano, foi observado também um escurecimento em todas as amostras de PU puro e seus compósitos conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Coloração das amostras de PU puro e seus compósitos (PU + % MR)



Legenda: (a) PU puro antes do envelhecimento ambiental à esquerda e PU puro após envelhecimento ambiental à direita; (b) Compósitos (PU+X% MR) de 28 mesh antes do envelhecimento ambiental; (c) Compósitos (PU+X% MR) de 28 mesh após envelhecimento ambiental; (d) Compósitos (PU+X% MR) de 35 mesh antes do envelhecimento ambiental; (e) Compósitos (PU+X% MR) de 35 mesh após envelhecimento ambiental;

Fonte: A autora, 2023.

O escurecimento do PU puro e seus compósitos está relacionado à incidência da radiação ultravioleta durante o período do envelhecimento de Novembro de 2021 a Novembro de 2022. Essa foto da degradação é atrelada à degradação das ligações químicas do poliuretano causadas pela exposição de temperatura elevada, umidade, luz UV e outros agentes agressores (KRAUKLIS, 2018). Comportamento semelhante foi observado por Maia e colaboradores (2022), ao avaliarem o efeito do resíduo da casca do café como enchimento na matriz de

poliuretano derivado do óleo de mamona. Silva e colaboradores (2023) também apresentaram comportamento similar ao estudar a influência da exposição natural dos compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçados com resíduos da borracha.

O escurecimento observado nos compósitos alterou a densidade, a morfologia e a estrutura química dos materiais conforme relatado a seguir.

4.8.2 Densidade Aparente do PU puro e seus compósitos após Envelhecimento Ambiental

A exposição ao envelhecimento ambiental pode ocasionar mudanças estruturais em espumas de poliuretano como perda de resistência mecânica, estabilidade dimensional e rigidez (SILVA et al., 2023; MAIA et al., 2022; FRANÇA DE SÁ et al., 2017). O comportamento mecânico e o tipo de estrutura celular são influenciados diretamente pela densidade aparente (MAIA et al., 2022; KURANSKA et al., 2020). A densidade das espumas antes e após a exposição ao envelhecimento ambiental pode ser observada Tabela 11.

Tabela 11 – Densidade Aparente do PU puro e seus compósitos (PU + % MR) antes e após o envelhecimento ambiental

Amostras	Antes do Envelhecimento	Após o Envelhecimento
	Ambiental	Ambiental
	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Densidade aparente (kg.m ⁻³)
PU puro	37,16 ± 0,74	33,67 ± 1,05
PU+ 5% MR (28 mesh)	37,18 ± 0,58	34,73 ± 0,91
PU+ 10% MR (28 mesh)	39,85 ± 2,68	37,16 ± 4,58
PU+ 15% MR (28 mesh)	40,37 ± 1,43	37,30 ± 0,52
PU+ 20% MR (28 mesh)	43,83 ± 1,85	41,17 ± 1,43
PU+ 5% MR (35 mesh)	37,19 ± 0,41	35,10 ± 1,00
PU+ 10% MR (35 mesh)	40,51 ± 0,39	37,90 ± 0,93
PU+ 15% MR (35 mesh)	41,46 ± 0,60	39,73 ± 0,53
PU+ 20% MR (35 mesh)	46,14 ± 0,68	42,93 ± 1,81

Fonte: A autora, 2023.

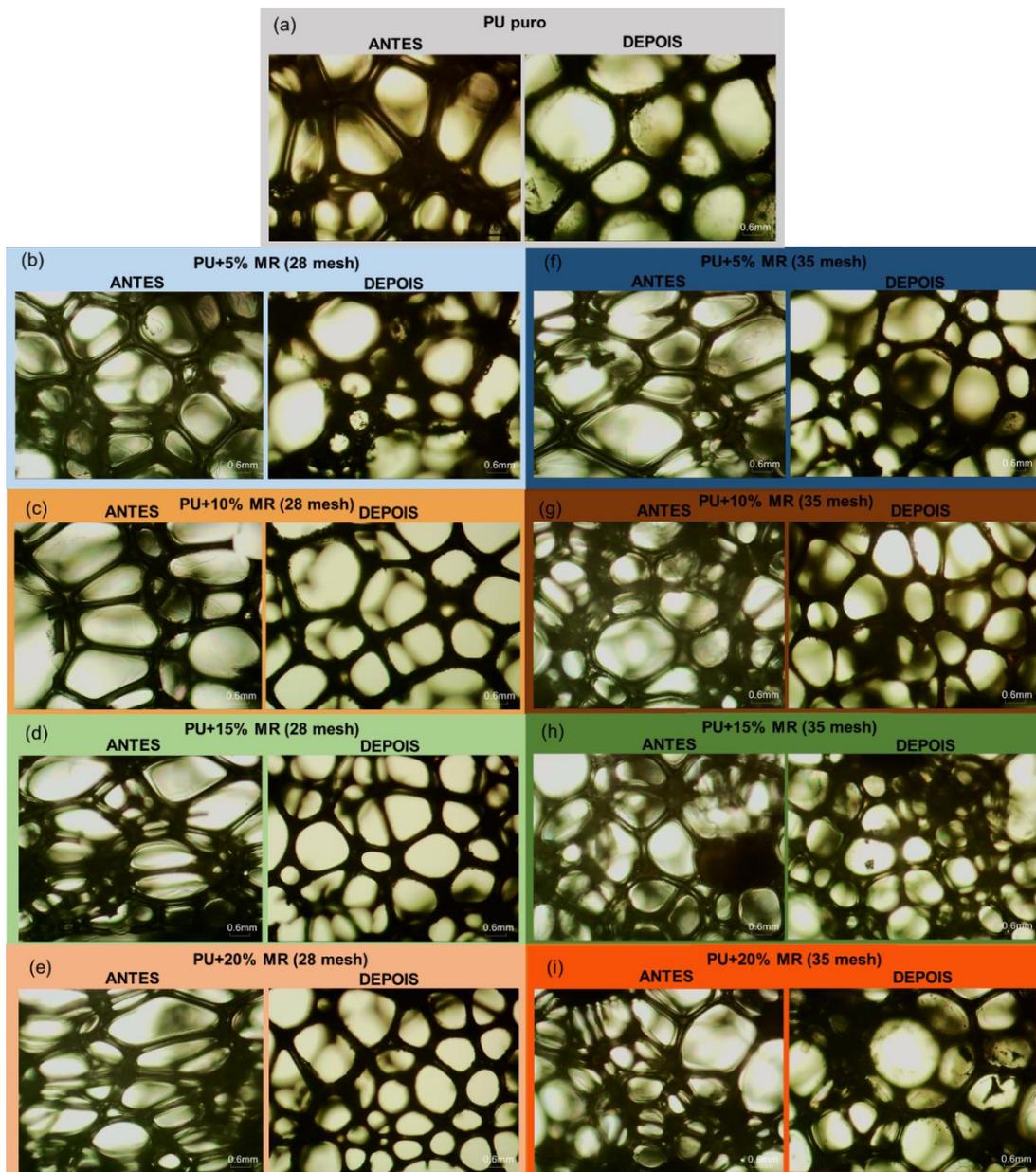
Analisando os dados foi observado que a densidade aparente de todas as espumas após

à exposição ao envelhecimento ambiental diminuiu quando comparado à densidade antes da exposição. Esse fato ocorreu devido às intempéries e às perdas de massas que alteraram a estrutura morfológica das espumas, causando inclusive um aumento no tamanho de poros dos mesmos conforme evidenciado na Tabela 12. Independente do tamanho da granulometria das fibras inseridas no poliuretano, o comportamento da densidade foi o mesmo. No entanto, foi notado que o PU puro apresentou uma redução de 10,4% no valor da densidade comparado aos materiais com a inserção do MR após o envelhecimento ambiental, sugerindo uma maior estabilidade dos materiais compósitos comparados ao PU puro.

4.8.3 Microscopia Óptica do PU puro e seus compósitos após Envelhecimento Ambiental

Após os 12 meses do Envelhecimento Ambiental Natural todas as espumas de poliuretano puro e seus compósitos apresentaram diferenças nas estruturas microscópicas e macroscópicas como perda de brilho, amarelamento, aspereza, rupturas nas células e aparecimento de trincas (Figura 23). Resultados semelhantes foram relatados por Silva e colaboradores (2023) ao estudarem a influência da exposição natural em espumas de poliuretano à base de óleo de mamona reforçados com resíduos de borracha de pneu e por De Oliveira e colaboradores (2020) ao avaliarem a resistência das espumas de PU com reforço de resíduos da casca de café com diferentes teores ao Envelhecimento Natural. Além da mudança morfológica evidenciada na Figura 23, todas as amostras apresentaram aumento no tamanho de poros conforme a Tabela 12. O PU puro apresentou um aumento de 11,29% mais acentuado que as demais amostras, corroborando com os valores apresentados de densidade que evidenciam uma maior ação do envelhecimento ambiental no PU puro em relação aos seus compósitos. Esse aumento sugere a influência na estabilidade do PU com a inserção dos resíduos em diferentes concentrações da casca de macadâmia. Essas mudanças estruturais estão associadas às quebras de algumas ligações cruzadas ocasionadas pelas intempéries ambientais como incidência de luz ultravioleta e precipitação de chuva ao longo do período do envelhecimento ambiental natural. Além das mudanças morfológicas e nos tamanhos médios dos poros foram avaliadas também as modificações nas estruturas químicas através da técnica de Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR).

Figura 22 - Comparação da morfologia do PU puro e (PU + % MR) antes e após o envelhecimento ambiental



Legenda: Morfologia do PU puro e seus compostos obtidos por microscopia óptica com aumentos de 40 X antes e após o envelhecimento ambiental: a) PU puro; (b) PU+ 5% MR 28 (mesh); (c) PU+10% MR (28 mesh), (d) PU+15% MR (28mesh); (e) PU+20% MR (28 mesh); (f) PU+5% MR (35 mesh), (g) PU+ 10% MR (35 mesh), (h) PU + 15% MR (35 mesh) e (i) PU + 20% MR (35 mesh).

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 12 – Tamanho dos poros do PU puro e seus compósitos (PU+%MR)

Amostras	Antes do envelhecimento	Após o envelhecimento
	ambiental	ambiental
	Tamanho dos poros (μm)	Tamanho dos poros (μm)
PU puro	1485 \pm 531	1674 \pm 371
PU + 5% MR (28 mesh)	1471 \pm 379	1651 \pm 357
PU + 10% MR (28 mesh)	1452 \pm 579	1459 \pm 382
PU + 15% MR (28 mesh)	1135 \pm 681	1241 \pm 238
PU + 20% MR (28 mesh)	896 \pm 476	1020 \pm 294
PU + 5% MR (35 mesh)	1380 \pm 737	1411 \pm 340
PU+10% MR (35 mesh)	1059 \pm 320	1130 \pm 260
PU+15% MR (35 mesh)	991 \pm 311	1036 \pm 221
PU + 20% MR (35 mesh)	832 \pm 540	890 \pm 259

Fonte: A autora, 2023.

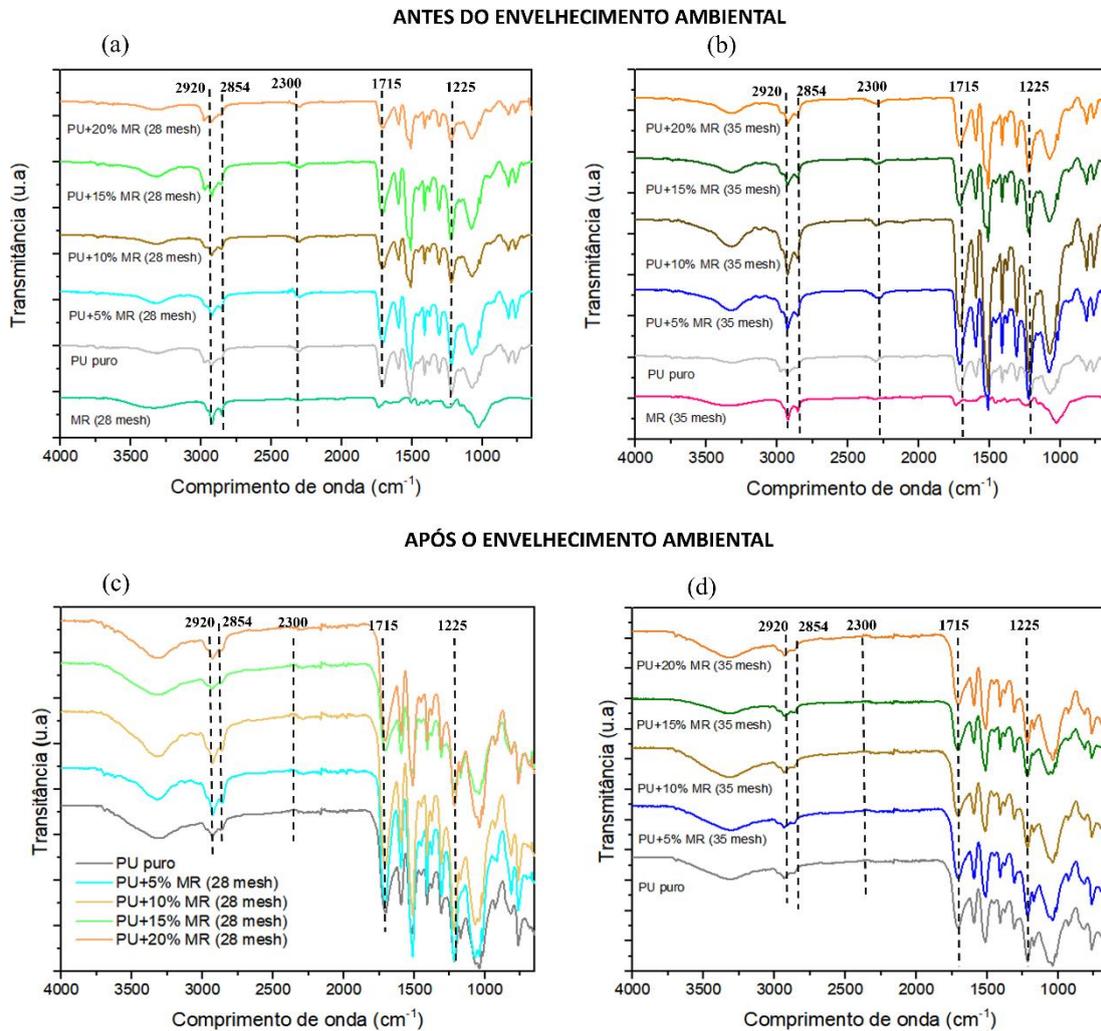
4.8.4 Espectroscopia de infravermelho transformada de fourier (FTIR) após o Envelhecimento Ambiental

A estrutura química do PU puro e seus compósitos PU+%MR foram investigadas após o período de doze meses de envelhecimento ambiental natural utilizando a técnica de FTIR. Algumas alterações foram observadas nos espectros conforme evidenciado na Figura 23 (c) e (d). O alargamento da banda entre 3500 e 3150 cm^{-1} do estiramento do grupos -OH e -NH pode ser associado à formação de hidroperóxidos ocasionado pelo fotodegradação do material. (MAIA et al., 2022; GAO et al., 2019). Esse alargamento ocorreu em todas as amostras. As bandas em 2920 e 2854 cm^{-1} relacionadas ao alongamento da ligação -CH₃ e -CH₂ mostraram um aumento para os compósitos de PU+%MR de (5 e 10 %) de 28 mesh e diminuição para as amostras de PU puro e seus compósitos (PU + % MR) nas granulometrias de 35 mesh. As bandas em 2300 cm^{-1} relacionadas ao alongamento da ligação N=C=O não foram evidenciadas após o envelhecimento ambiental nas amostras de PU puro e nos compósitos de 28 mesh e 35 mesh, devido ao efeito pós polimerização ocasionado pelo calor recebido pelas amostras, resultados semelhantes foram obtidos por Maia e colaboradores, 2022b.

Os espectros de PU puro e dos compósitos na granulometria de 35 mesh apresentaram uma diminuição das bandas 1715 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} e 1070 cm^{-1} relacionadas à hidrólise do uretano e grupos éster ocasionados pelo contato com a água ao longo do envelhecimento ambiental (SILVA et al., 2023; MAIA et al., 2022). Porém comportamento contrário foi observado para os espectros dos compósitos de granulometria de 28 mesh que aumentaram após o envelhecimento sugerindo uma interferência ocasionada pelo tamanho dos resíduos inseridos na matriz do PU.

Foi observado aumento e diminuição na absorbância de algumas bandas de ligação para PU puro e seus compósitos independente do teor de resíduos, evidenciando mudanças estruturais ocorridas nas amostras após envelhecimento ambiental. Apesar dessas mudanças não foi observado diferenças significativas das amostras dos compósitos (PU + X % MR) antes e após o envelhecimento ambiental natural em relação ao PU puro, resultados semelhantes foram relatados por Silva et al., 2023.

Figura 23 - FTIR do PU puro e seus compósitos (PU+ X% MR) antes e após o envelhecimento ambiental



Legenda: (a) MR (28 mesh), PU puro, PU+ (5-20 %) MR (28 mesh) na faixa de 4000–650 cm^{-1} antes do envelhecimento; (b) MR (35 mesh), PU puro, PU+ (5-20 %) MR (35 mesh) na faixa de 4000–650 cm^{-1} antes do envelhecimento; (c) PU puro, PU+ (5-20 %) MR (28 mesh) na faixa de 4000–650 cm^{-1} após o envelhecimento; (d) PU puro, PU+ (5-20 %) MR (35 mesh) na faixa de 4000–650 cm^{-1} após o envelhecimento.

Fonte: A autora, 2023.

4.8.5 Propriedades mecânicas após Envelhecimento Ambiental

Com relação à resistência à compressão, todas as amostras após o envelhecimento ambiental apresentaram resultados de resistência superiores às amostras não expostas ao envelhecimento. Na Tabela 13 observa-se uma variação de 0,37 – 0,44 KPa para as amostras após o envelhecimento e valores de 0,15 – 0,24 KPa para as amostras antes do envelhecimento ambiental, evidenciando uma melhora de aproximadamente 100% nos valores obtidos após o envelhecimento. Resultados semelhantes foram obtidos por Maia e colaboradores (2022); Bui

e colaboradores (2020); Kalita e colaboradores (2018). Esse aumento pode ser explicado devido ao processo de degradação da parte amorfa do PU (XIE et al., 2019). A alta resistência à compressão apresentada pelos compósitos após o envelhecimento ambiental sugere sua aplicação para a área da construção civil (BARSZCZEWSKA-RYBAREK et al., 2022; CZLONKA, STRAKOWSKA e KAIRYTĖ, 2021).

Tabela 13 – Resistência à compressão do PU puro e seus compósitos (PU+%MR) antes e após o envelhecimento ambiental

Amostras	Antes do envelhecimento	Após o envelhecimento ambiental
	ambiental	
	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à compressão (MPa)
PU puro	0,24 ± 0,01	0,44 ± 0,05
PU + 5% MR (28 mesh)	0,23 ± 0,03	0,38 ± 0,03
PU + 10% MR (28 mesh)	0,21 ± 0,02	0,44 ± 0,10
PU + 15% MR (28 mesh)	0,21 ± 0,05	0,37 ± 0,03
PU + 20% MR (28 mesh)	0,27 ± 0,02	0,38 ± 0,07
PU + 5% MR (35 mesh)	0,22 ± 0,02	0,44 ± 0,06
PU+10% MR (35 mesh)	0,15 ± 0,02	0,37 ± 0,07
PU+15% MR (35 mesh)	0,18 ± 0,02	0,40 ± 0,05
PU + 20% MR (35 mesh)	0,19 ± 0,02	0,42 ± 0,00

Fonte: A autora, 2023.

CONCLUSÃO

No presente trabalho foi proposto a revalorização de resíduos da casca de macadâmia através da análise e discussão da influência da sua inserção em poliuretano à base de óleo de mamona. Através das análises das propriedades morfológicas, físico-químicas e mecânicas do PU puro e de seus compósitos (PU+ % MR) obteve-se resultados que permitem concluir que:

- A análise morfológica do poliuretano puro foi modificada com a inserção de resíduos da casca de macadâmia (MR), obtendo-se células fechadas para os diferentes teores e granulometrias (28 e 35 mesh) dos compósitos. O tamanho dos poros diminuiu gradativamente dependendo da quantidade de MR adicionada ao poliuretano puro.
- A adição do MR gerou um aumento gradativo no valor de densidade dos compósitos em relação ao PU puro;
- Os compósitos apresentaram características hidrofóbicas indicando baixa permeação de água na matriz de PU;
- A absorção de água realizada mostrou que os compósitos absorveram quantidade superiores de água comparados ao PU puro e esse aumento foi gradativo à quantidade de resíduos adicionados ao PU puro;
- A análise de FTIR confirmou a afinidade dos resíduos com a matriz de PU, independentemente do seu tamanho (granulometrias de 28 e 35 mesh);
- A termogravimetria evidenciou semelhanças nas curvas de PU puro e seus compósitos e a inserção do resíduo ao PU ocasionou maior estabilidade térmica nos compósitos;
- Os difratogramas de raios-X dos compósitos apresentaram alterações em relação à estrutura do PU puro devido à inserção dos MR resultando em um pico amplo a 19° atribuído à presença de material lignocelulósico presentes no MR;
- A resistência à compressão dos compósitos apresentou uma tendência decrescente em relação ao PU puro com exceção do PU + 20% MR;
- O envelhecimento ambiental demonstrou ao longo dos doze meses uma perda de massa gradual tanto para as amostras de PU puro quanto para os compósitos em diferentes teores e granulometrias; ocorreu um escurecimento de todas as amostras ocasionado pela exposição à radiação ultravioleta durante o período; foi verificado uma diminuição nos valores da densidade de todas as amostras de PU puro e dos compósitos; ocorreram também diferenças nas estruturas microscópicas e macroscópicas das amostras como perda de brilho, amarelamento, aspereza, rupturas de células e aparecimento de trincas nas amostras; houve aumento do tamanho de poro de todas as amostras sendo esse aumento foi mais acentuado na amostra de PU puro, sugerindo uma estabilidade dos compósitos em relação ao PU puro;

ocorreram também mudanças nas estruturas químicas do PU puro e de seus compósitos nas bandas de absorção de FTIR avaliadas e por fim uma melhora em todas as amostras para o teste de resistência à compressão após o envelhecimento ocasionado devido ao processo de degradação da parte amorfa do PU;

Portanto, este estudo demonstrou o potencial uso de resíduos de macadâmia como carga em espumas de PU à base de óleo de mamona como uma alternativa sustentável para o desenvolvimento de materiais compósitos com boas propriedades e com diversas aplicações dentre elas áreas de construção civil, como material de proteção contra intempéries.

REFERÊNCIAS

- ABRELPE, Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2021. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama-2021>. Acesso em: 06 de mar. 2022.
- AGRAWAL, A.; KAUR, R.; WALIA, R.S.; PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview, *European Polymer Journal*, v. 95, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.022>. Acesso em 13 de out.2022.
- AL-JUBOORI, R. A.; BAKLY, S.; BOWTELL, L.; ALKURDI, S.S.A.; ALTAEE, A.; Innovative capacitive deionization-degaussing approach for improving adsorption/desorption for macadamia nutshell biochar. *Journal of Water Process Engineering* v.47, 2022. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102786>. Acesso em: 06 de out. 2022.
- AMORIM, F.V.; PADILHA, R.J.R.; VINHAS, G.M.; LUIZ, M.R.; SOUZA, N.C.; DE ALMEIDA, Y.M.B.; Development of hydrophobic polyurethane/castor oil biocomposites with agroindustrial residues for sorption of oils and organic solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 581, p.442-454, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.091>. Acesso em 13 de out. de 2022.
- ANANCHAROENWONG, E.; CHUEANGCHAYAPHAN, W.; CHAISRIKHWUN, B.; MARTHOSA, S.; RAKKAPAO, N.; Thermo-mechanical and antimicrobial properties of natural rubber-based polyurethane nanocomposites for biomedical applications. *Polymer Bulletin*, v.78, p. 833-848, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03137-z>. Acesso em: 06 de out. 2021.
- ANDRADE, L.S.; SILVA, N.G.S.; CORTAT L.O.; MULINARI, D.R.; Approach in *Macadamia integrifolia* residue based low-density polyethylene composites on mechanical and thermal performance. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 138, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.5061>. Acesso em: 14 de jul.2022.
- ANTAL JR., M. J.; ALLEN, S. G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRONLI, M.; Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 4024-4031, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie000511u> . Acesso em: 13.out.2021.
- ASHJARI, H.R.; DORRAJI, M.S.S.; FAKHRZADEH, V.; ESLAMI, H.; RASOULIFARD, M.H.; RASTGOUY-HOUJAGHAN, M.; GHOLIZADEH, P.; KAFIL, H.S.; Starch-based polyurethane/CuO nanocomposite foam: Antibacterial effects for infection control. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 111, p. 1076–1082, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.137>. Acesso em:13 de out.2022.
- ASHIDA, K. *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*. Boca Raton: CRCpress, 2006.154 p. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9780203505991> Acesso em: 13.out.2021.

BALASUNDAR, P.; NARAYANASAMY, P.; SENTHIL, S.; ABDULLAH, A. N.; PRITHIVIRAJAN, R.; KUMAR, R. S.; RAMKUMAR, T.; SUBRAHMANYA B. K.; Physico-chemical study of pistachio (*Pistacia vera*) nutshell particles as a bio-filler for eco-friendly composites. *Material Research Express*, v.6, p.105339–105351, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3b9b>. Acesso em: 06 de out. 2020.

BARSZCZEWSKA-RYBAREK, I.; JASZCZ, K.; CHLADEK, G.; GRABOWSKA, P.; OKSENIUK, A.; SZPOT, M.; ZAWADZKA, M.; SOKOLOWSKA A.; TARKIEWICZ, A. Characterization of changes in structural, physicochemical and mechanical properties of rigid polyurethane building insulation after thermal aging in air and seawater. *Polymer Bulletin*, v. 79, p.3061-3083, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03632-x>. Acesso em: 08 de jan. de 2023.

BERUK, A. B.; ABEL, W. O.; ASSEFA, A. T.; SINTAYEHU, S. H.; Studies on Ethiopian castor seed (*Ricinus communis* L.): extraction and characterization of seed oil. *Journal of Natural Production Resource*, v.4, p.188-190, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.30799/jnpr.064.18040204>. Acesso em: 06 de out. 2020.

BOROWICZ, M.; PACIOREK-SADOWSKA, J.; ISBRANDT, M. Synthesis and application of new bio-polyols based on mustard oil for the production of selected polyurethane materials. *Industrial Crops and Products*, v.155, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112831>. Acesso em: 12 de out.2022.

BRASIL. Lei nº 12305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a lei n 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em: 08 de out. 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. Portal INMET, Brasília, DF. Ministério da Agricultura e Pecuária, 2023. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/> . Acesso em: 25 de jan.2023.

BUI, T. M.A.; NGUYEN, T. V.; NGUYEN, T. M.; HOANG, T. H.; NGUYEN, T. T. H.; LAI, T. H.; TRAN, T. N.; NGUYEN, V.H.; HOANG, V.H.; LE, T. L.; TRAN, D.L.; DANG, T.C.; VU, Q.T.; NGUYEN-TRI, P.; Investigation of crosslinking, mechanical properties and weathering stability of acrylic polyurethane coating reinforced by SiO₂ nanoparticles issued from rice husk ash. *Mater. Chem. Phys.*, v.241, 2020, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122445>. Acesso em: 08 de out.2021.

CALLISTER, W. D; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução. 2016. Rio de Janeiro: LTC – Livros técnicos e científicos, 2016. 910 p.

CALVO-CORREAS.; MOSIEWICKI, T.; CORCUERA, M.; ECEIZA, M.; ARANGUREN, A.; Linseed oil-based polyurethane rigid foams: synthesis and characterization. *Journal of Renewable Materials*, v.3, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.7569/JRM.2014.634132>. Acesso em: 08 de out.2020.

CHOLAKE, S. T.; RAJARAO, R.; HENDERSON P.; RAJAGOPAL, R. R.; SAHAJWALLA V.; *J. Cleaner Prod.* 2017, p.151-163. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.074>. Acesso em: 08 de out. 2020.

CHUNG, K. H.; SHIN, K. O.; HWANG, H. J.; CHOI, K. S.; Chemical composition of nuts and seeds sold in Korea. *Nutrition Research and Practice*, Seoul, v. 7, n. 2, p. 82-88, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.4162/nrp.2013.7.2.82>. Acesso em 08 de out.2020.

CIPRIANO J. de P.; ZANINI N. C.; DANTAS I. R.; MULINARI D. R.; *J. Renew. Mater*, v.7, p.1047, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.00001>. Acesso em: 08 de out. 2020.

CZLONKA, S.; SIENKIEWICZ N.; KAIRYTĖ, A.; VAITKUS S. Colored polyurethane foams with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer Testing*, v. 78, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2019.105986> .Acesso em: 23 de out. 2021.

CZLONKA, S.; STRAKOWSKA, A.; KAIRYTĖ, A.; Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams. *Polymer Testing*, v. 87, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2020.106534>. Acesso em: 23 de out. 2021.

CZLONKA, S.; STRAKOWSKA, A.; KAIRYTĖ, A.; Coir Fibers Treated with Henna as a Potential Reinforcing Filler in the Synthesis of Polyurethane Composites. *Materials*. v.14, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14051128>. Acesso em: 14 de out.2022.

CORTAT, L.O.; ZANINI, N.C.; MULINARI. D. R.; BARBOSA, R.F.S.; DE SOUZA A G.; ROSA D S.; A Sustainable Perspective for Macadamia Nutshell Residues Revalorization by Green Composites Development. *Journal Polymer Environment*, v.29, 3210–3226, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02080-y>. Acesso em: 14 de jul.2022.

COSTA, I.L.M.; MARTINS, L.S.; MAIA L.S.; MULINARI, D.R.; Impact of the Jatoba shell residue amount on polyurethane foams based on castor polyol. *Journal Mater Cycles Waste Management*, v. 23, p. 1431–1444, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01224-5>. Acesso em: 12 de jun.2022.

DAI, L.; LONG, Z.; REN, X.H.; DENG, HAI-BO.; HE, H.; LIU, W.; Electrospun polyvinyl alcohol/waterborne polyurethane composite nanofibers involving cellulose nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.131, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.41051>. Acesso em: 12 de jun.2021.

DAO, T. M.; LUU, T. L.; Synthesis of activated carbon from macadamia nutshells activated by H₂SO₄ and K₂CO₃ for methylene blue removal in water. *Bioresource Technology Reports*, v.12, 2020, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100583>. Acesso em: 14 de jul.2022.

DAS, S.; KUMAR, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K.; Synthesis, characterization and application of bio-based polyurethane nanocomposites. *Sustainable. Polymers. Composites. Nanocomposites.*, 2019.

DE OLIVEIRA, B.P.; BALIEIRO, L.C.S.; MAIA, L.S.; ZANINI N.C.; TEIXEIRA, E.J.O.; CONCEIÇÃO, M.O.T.; MEDEIROS, S.F.; MULINARI, D.R.; Ecofriendly polyurethane foams based on castor polyol reinforced with açai residues for Building insulation. *Journal of Material Cycles Waste Management*, v.24, p.553-568, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.10007/s10163-021-01341-1>. Acesso em: 08.out.2022.

DOMANSKA, A.; BOCZKOWSKA, A. Biodegradable polyurethanes from crystalline prepolymers. *Polymer degradation and stability*, v.108, p.175-181, 2014. Acesso em: 08 de out. 2022.

DONG, C.; DAVIES, I. J.; FORNARI JUNIOR, C. C. M., SCAFFARO, R., AUST. J.; *Mech. Eng.* 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14484846.2016.1187245>. Acesso em 07 de out. 2020.

ELIAS K.D.; EJIDIKE I.P.; MTUNZI F. M.; PAKADE V. E.; Endocrine Disruptors (estrone and β -estradiol) removal from water by Nutshell activated carbon: Kinetic, Isotherms and Thermodynamic studies. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, v.3-4, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2021.100013>. Acesso em: 08 de out. 2022.

FAN, F.; YANG, Z.; LI, H.; SHI, Z.; KAN, H.; Preparation and properties of hydrochars from macadamia nut shell via hydrothermal carbonization. *Royal Society Open Science*, v.5, p.181126, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsos.181126>. Acesso em: 15 de out. 2022.

FONTANA, I. B.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. A. P. Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 660-670, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.005>. Acesso em: 15 de out. 2022.

FRANÇA DE SÁ, S.; FERREIRA, POMBO, I.; CARDOSO, R. MACEDO, R.; RAMOS, A.M. Shedding new light on polyurethane degradation: Assessing foams condition in design objects. *Polym. Degrad. Stab.*, v.144, p. 354-365, 2017. Disponível em: [10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.028](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.028) Acesso em: 15 de out.2022.

FRISCH, K. C. *Polyurethane handbook, Polymer foams*. Germany, Hanser, 1986. 688p.

FURTWENGLER, P.; AVÉROUS, L.; Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources. *Polymer Chemistry*, v.9, p.4258-4287, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8PY00827B>. Acesso em: 15 de out. 2022

GANDARA, M.; MULINARI, D.R.; MONTICELLI, F.M.; CAPRI, M.R.; Sugarcane Bagasse Fibers Reinforced in Polyurethane for Sorption of Vegetal Oil. *Journal of Natural Fibers*, p. 1-12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1710653>. Acesso em: 15 de out. 2021.

GANG, H.; LEE, D.; CHOI, K.-Y.; KIM, H.-N.; RYU, H.; LEE, D.-S.; KIM, B.-G. Development of high-performance polyurethane elastomers using vanillin-based green polyol chain extender originating from lignocellulosic biomass. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v.5, p.582-4588, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02960>. Acesso em: 13 de out.2022.

GANGULY, P.; SENGUPTA, S.; DASA, P.; BHOWALA, A.; Valorization of food waste: Extraction of cellulose, lignin and their application in energy use and water treatment. *Fuel*, v.280, p.18581, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118581>. Acesso em: 16 de out. 2020.

GAO, O.; HE, Z.; HIHARA, L. H.; MEHR, H. S.; SOUCEK, M.D. Outdoor exposure and accelerated weathering of polyurethane/polysiloxane hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings*, v.130, p. 44-57, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.046>. Acesso em: 16.out.2022.

GONG, X.; LU, H.; LI, K.; LI, W. Effective adsorption of crystal violet dye on sugarcane bagasse–bentonite/sodium alginate composite aerogel: Characterization, experiments, and advanced modelling. *Separation and Purification Technology*, v.286, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120478>. Acesso em: 14 de jul.2022.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. *Progress in Organic Coatings*, v.80, p.39–48, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.017>. Acesso em: 13 de out.2022.

GUSELNIKOVA, O.; BARRAS, A.; ADDAD, A.; SVIRIDOVA, E.; SZUNERITS, S.; POSTNIKOV, P.; BOUKHERROUB, R.; Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions. *Separation and Purification Technology*, v.240, p.116627, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116627>. Acesso em: 16 de out. 2022.

GUSTAVO A.; WOLF-ANNO, B., MARTIN.; Co-composting of biochar and nitrogen-poor organic residues: Nitrogen losses and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Waste Manag.* 143, 84–94, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.02.025>. Acesso em : 16 de set. 2022.

HE, Q.; MCNUTT, J.; YANG, J.; Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.71, p. 63-76, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.110>. Acesso em: 23 de out. 2022.

HEJNA, A.; FORMELA, K.; ZEDLER, Ł.; KOSMELA, P.; OLSZEWSKI, A. Recycling of Waste Rubber by the Manufacturing of Foamed Polyurethane-Based Composites—Current State and Perspectives. *Proceedings* v.69, p.8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cgpm2020-07191>. Acesso em:23 de set. 2022.

ICDUYGU, M.G.; ASILTURK, M.; YALCINKAYA, M.A.; Three-dimensional nanomorphology of carbon nanotube/epoxy filled poly (methyl methacrylate) microcapsules. *Materials*, v.12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma12091387>. Acesso em: 23 de out. 2022.

INC, Conselho Internacional de Nozes e frutos secos, 2022. Disponível em: <https://www.nutfruit.org/industry/news/detail/global-statistical-review-macadamia>. Acesso em 30 de jul.2022.

INTERNATIONAL NUT AND DRIED FRUIT COUNCIL (INC), 2022. Disponível em: <https://www.nutfruit.org/industry/news/detail/global-statistical-review-macadamia> Acesso em: 18 de set. 2022.

IONESCU, M.; Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Smithers Rapra Publishing, 2005. 392 p.

IZARRA, I., BORREGUERO A.M.; GARRIDO, I.; RODRÍGUEZ, J.F.; CARMONA, M.; Comparison of flexible polyurethane foams properties from different polymer polyether polyols. *Polymer Testing*, v.100, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107268>. Acesso em: 18 de set. 2022.

JABBER, L. J. Y.; GRUMO, J. C.; ALGUNO, A. C.; LUBGUBAN, A. A.; CAPANGPANGAN, R. Y.; Influence of cellulose fibers extracted from pineapple (*Ananas comosus*) leaf to the mechanical properties of rigid polyurethane foam. *Materials Today: Proceedings*, v.46, p.1735–1739, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.566>. Acesso em: 18 de set. 2022.

JANNAT N.; AL-MUFTI R. L.; HUSSIEN A.; ABDULLAH B.; COTGRAVE A.; Utilization of nut shell wastes in brick, mortar and concrete: A review. *Construction and Building Materials*, v.293, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123546>. Acesso em 17 de set. 2022.

JIANG K., CHEN, W.; LIU, X.; WANG, Y.; HAN, D.; ZHANG, Q.; Effect of bio-based polyols and chain extender on the microphase separation structure, mechanical properties and morphology of rigid polyurethane foams. *European Polymer Journal*, v.179, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111572>. Acesso em 10 de out. 2022.

JIANG, L.; PENG, Y.; XIANG, T.; LIU, Y.; XU, M.; WANG, J.; TREMBLAY, P.; ZHANG, T.; A counter electrode modified with renewable carbonized biomass for an all-inorganic CsPbBr₃ perovskite solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*, v.902, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163725>. Acesso em 17 de set. 2022.

JORGENSEN G.; Outdoor Exposure Testing. In: *Performance and Durability Assessment - Optical Material for Solar Thermal Systems*. Elsevier B.V, p 235–253, 2004.

JOSHI M.; SANDHOO R.; ADAK B.; Nano-ceria and nano-zirconia reinforced polyurethane nanocomposite-based coated textiles with enhanced weather resistance. *Prog. Org. Coa*, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106744>. Acesso em 17 de fev.2023.

JULIANA C.; RAUL F.; Surface Modification of Natural Fibers: A Review, *Procedia Engineering*, v.155, p. 285-288, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.030>. Acesso em 13 de out.2022.

KHALIL, A.; CHONG, E.; OWOLABI, F.; Enhancement of basic properties of polysaccharide-based composites with organic and inorganic fillers: a review. *J Appl Polym Sci*, v.136, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.47251>. Acesso em 17 de set. 2022.

KALITA, H.; KAMILA, R.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; Mechanical, thermal and accelerated weathering studies of bio-based polyurethane/clay nanocomposites coatings. *Advances in Polymer Technology*, v.37, p.1954-1962, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adv.21852>. Acesso em 17 de set. 2022.

KELLER, M.; AMBROSIO, E.; DE OLIVEIRA, V.M.; GÓES, M.M.; DE CARVALHO, G.M.; BATISTELA, V.R.; GARCIA, J.C.; Polyurethane foams synthesis with cassava waste for biodiesel removal from water bodies. *Bioresource Technology Reports*, v.10, p.100396, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100396>. Acesso em: 17 de out. 2022.

KRAUKLIS, A.E.; ECHTERMEYER, A.T. Mechanism of yellowing: Carbonyl formation during hygrothermal aging in a common amine epoxy. *Polymers (Basel)*, A.M, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym10091017>. Acesso em: 17 de out. 2022.

KURASKA, M.; MALEWSKA E.; POLACZEK, K.; PROCIAK, A.; KUBACKA, J. A.; Pathway toward a New Era of Open-Cell Polyurethane Foams—Influence of Bio-Polyols Derived from Used Cooking Oil on Foams Properties. *Materials*, v.13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13225161>. Acesso em: 15 de set. 2022.

KURANCHIE, C.; YAYA, A.; BNSAH, Y.; The effect of natural fiber reinforcement on polyurethane composite foams – A review. *Scientific African*, v.11, 2021, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00722>. Acesso em 13 de out.2022.

LAZORENKO G.; KASPRZHITSKII A.; YAVNA V.; MISCHINENKO V.; KUKHARSKII A.; KRUGLIKOV A.; KOLODINA A.; YALOVEGA G.; Effect of pre-treatment of flax tows on mechanical properties and microstructure of natural fiber reinforced geopolymer composites. *Environmental Technology & Innovation*, v.20, p.101105, 2020. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101105>. Acesso em : 21 de out. 2020.

LEE, J.H.; KIM, S.H.; OH, K.W. Bio-Based Polyurethane Foams with Castor Oil Based Multifunctional Polyols for Improved Compressive Properties. *Polymers* v. 13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13040576>. Acesso em 13 de out.2022.

LEE, J.H.; PARK, S.H.; KIM, S.H.; Fabrication of bio-based polyurethane nanofibers incorporated with a triclosan/cyclodextrin complex for antibacterial applications. *RSC Advances*. v.10, p. 3450–3458, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9RA06992E>. Acesso em: 13 de out. 2022.

LEI, W.; ZHOU, X.; FANG, C.; LI, Y.; SONG, Y.; WANG, C.; HUANG, Z.; (2019). New approach to recycle office waste paper: Reinforcement for polyurethane with nano cellulose crystals extracted from waste paper. *Waste Management*, v.95, p. 59–69, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.003>. Acesso em: 13 de out. 2022.

LIANG, D.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; LIU, L.; LIANG, H.; QUIRINO, R.L.; CHEN, J.; LIU, M.; LU, Q.; ZHANG, C.; Tunable thermo-physical performance of castor oil-based polyurethanes with tailored release of coated fertilizers. *J. Clean. Prod.* p. 1207–1215, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.047>. Acesso em: 13 de out.2022.

MADEIRA JR, J.V.; CONTESINI, F.J.; CALZADO, F.; RUBIO, M.V.; ZUBIETA, M.P.; LOPES, D.B; Agro-industrial residues and microbial enzymes: an overview on the ecofriendly bioconversion into high value-added products. *Biotechnology of Microbial Enzymes*.p. 475-511, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803725-6.00018-2>. Acesso em 13 de out.2022.

MAIA, L. S.; ZANINI, N. C.; DE SOUZA, A. G.; BARBOSA, R. F. S.; ROSA D.S.; DA, H.S.; MULINARI, D. R.; Effective oil spill cleaned up with environmentally friendly foams filled with eucalyptus charcoal residue. *Iranian Polymer Journal* v. 31, p. 383–398, 2022a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00997-8>. Acesso em 07 de jan.2023.

MAIA, L. S.; ZANINI, N. C.; CAMANI, P.H.; MEDEIROS, S.F.; ROSA D.S.; MULINARI, D. R.; PU foams resistance against natural weathering aging: The effect of coffee husk residues in different contents. *Journal of Polymers and the Environment*. v. 31, p. 383–398, 2022b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02720-x>. Acesso em 20 de jan.2023.

MANAS, M. G.; CAMPOS, J.; SHARNINGHAUSEN, L. S.; LIN, E.; CRABTREE, R. H.; Selective catalytic oxidation of sugar alcohols to lactic acid. *Green chemistry*, v.17, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4GC01694G>. Acesso em: 21 de out. 2020.

MARINUCCI, G. *Materiais compósitos poliméricos. Materiais compósitos*. São Paulo: Artliber Editora, p.333, 2019.

MARTINS, L.S.; MACIEL, F.; MULINARI, D.R.; Influence of the granulometry and fiber content of palm residues on the diesel S-10 oil sorption in polyurethane / palm fiber biocomposites. *Results Materials*, v.8, p.100143, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100143>. Acesso em: 23 de out. 2020.

MARTINS, L. S.; SILVA, N. G. S.; CLARO, A. M.; AMARAL, N. C.; BARUD, H. S.; MULINARI, D. R.; Insight on açai seed biomass economy and waste cooking oil: Eco-sorbent castor oil-based. *Journal of Environmental Management*, v.293, 2021a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112803>. Acesso em: 13 de out.2022.

MARTINS, L. S.; ZANINE, N. C.; MAIA, L. S.; SOUZA, A.L.G.; BARBOSA, R.F.S.; ROSA, D.S.; MULINARI, D.R.; Crude oil and S500 diesel removal from seawater by polyurethane composites reinforced with palm fiber residues. *Chemosphere*, v. 267, p. 129288, 2021b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129288>. Acesso em: 13 de mai.2022.

MARTINS, L.S.; ZANINE, N.; PINHEIRO, L.; MULINARI, D.; Valorization of Banana Peel Waste Used as Filler in Castor Oil Polyurethane Foam for Vegetal Oil Sorption. *Journal Natural Fibers*, v. 19, p.7806-781, 2021c. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1958414>. Acesso em: 13 de mai.2022.

MAYACELA M.; FERNANDA M.; TAYOLARO A.; MOLINARI A.; FALLICO C.; Use of Vegetable Fibers for PRB to Remove Heavy Metals from Contaminated Aquifers - Comparisons among Cabuya Fibers, Broom Fibers and ZVI. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v.14, p.684, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph14070684>. Acesso em: 23 de out. 2021.

MERLINI, C. *Ciência e tecnologia de compósitos poliméricos*. São Paulo: Artliber Editora, p.327, 2021.

MOGHIM, M. H.; KESHAVARZ, M.; ZEBARJAD, S. M.; Effect of SiO₂ nanoparticles on compression behavior of flexible polyurethane foam. *Polymer Bull*. v.76, p.227–239, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2384-0>. Acesso em: 23 de out. 2021.

MOKHOTHU, T.H.; JOHN, M.J.; Bio-Based Fillers for Environmentally Friendly Composites: Handbook of Composites from Renewable Materials, 2017.

MOYO, M.; MODISE, S. J.; PAKADE, V. E.; Palladium nanoparticles dispersed on functionalized macadamia nutshell biomass for formic acid-mediated removal of chromium (VI) from aqueous solution. *Science of The Total Environment*, v. 743, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140614>. Acesso em: 23 de out.2021.

MORIFI, E.; CHIMUKA, L.; RICHARDS, H.; SENYOLO, L.; PILLAY, K.; Modified Macadamia nutshell nanocomposite for selective removal of hexavalent chromium from wastewater. *South African Journal of Chemical Engineering*, v.42, p. 176-187, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.09.001>. Acesso em 03 de out.2022.

MUBOFU, E. B.; Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. *Sustainable Chemical Processes*, v.4, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1186/s40508-016-0055-8>. Acesso em: 13 de out.2022.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil, 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 27 mar. 2022.

NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C.; Macadamia Oil Extraction with Alcoholic Solvents: Yield and Composition of Macadamia Oil and Production of Protein Concentrates from Defatted Meal. p. 1–9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800092>. Acesso em: 27 mar. 2022.

NGUYEN, T. V.; LE, X. H.; DAO, P. H.; DECKER, C.; NGUYEN-TRI, P.; Stability of acrylic polyurethane coatings under accelerated aging tests and natural outdoor exposure: The critical role of the used photo-stabilizers. *Progress in Organic Coatings*, v.124, p.137–146. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.013>. Acesso em: 27 mar. 2022.

NIU, Y.; LU, Y.; SONG, W.; HE, X.; LIU, Z.; ZHENG, C. et al. Assembly and comparative analysis of the complete mitochondrial genome of three *Macadamia* species (*M. integrifolia*, *M. ternifolia* and *M. tetraphylla*). *Plos ONE* 17, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0263545>. Acesso em: 27 mar. 2022.

NUNES, R.C.R.; PEREIRA, R.A.; FONSECA, J.L.C.; PEREIRA, M.R.; (2001) X-ray studies on compositions of polyurethane and silica. *Polymer Test*, v.20, p. 707–712, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00007-1). Acesso em: 15 de mar.2022.

PANHWAR, T.; MAHESAR, S. A.; MAHESAR, A. W.; KANDHRO, A. A.; TALPUR, F. N.; LAGHARI, Z. H.; CHANG, A. S.; HUSSAIN SHERAZI, S. T.; Characteristics and composition of a high oil yielding castor variety from Pakistan. *Journal of Oleo Science*, v.65, p.471-476, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5650/jos.ess.15208>. Acesso em: 13 de out.2022.

PARASKAR, P.M.; PRABHUDESAI, M.S.; HATKAR, V.M.; KULKARNI, R.D.; Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. *Progress in Organic Coatings*, v.156, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>. Acesso em: 19 de set.2022.

PARK, K.; KIM, H. T.; HER, N. Y.; LEE, J.; Variation of Mechanical Characteristics of Polyurethane Foam: Effect of Test Method. *Materials*, 2019. Disponível em: <https://www.abm.agr.br/plantio/> Acesso em 19 de set.2022.

PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M.E.; Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol Biofuels*, v.3, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>. Acesso em 15 de mai.2022.

PAVIER, C.; GANDINI, A.; Oxypropylation of sugar beet pulp. 1. Optimisation of the reaction. *Industrial Crops and Products*, v.12, p.1-8, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00039-4). Acesso em 19 de set.2022.

PAVIER, C.; GANDINI, A.; Oxypropylation of sugar beet pulp. 2. Separation of the grafted pulp from the propylene oxide homopolymer. *Carbohydrate polymers*, v.2, p. 13-17, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00124-1). Acesso em 19 de set.2022.

PICKERING, K.L.; ARUAN EFENDY, M.G.; LE, T.M.; A review of recent developments in natural fiber composites and their mechanical performance, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v.83, p. 98-112, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>. Acesso em: 13 de out.2022.

PRAVEEN, K. M.; THOMAS, S.; GROHENS, Y.; MOZETIČ, M.; JUNKAR, I.; PRIMC, G.; GORJANC, M.; Investigations of plasma induced effects on the surface properties of lignocellulosic natural coir fibers. *Applied Surface Science*, v. 368, p. 146–156, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.159>. Acesso em 13 de out.2022.

PERDONÁ, M. J.; NAKAYAMA, F.T.; ABRANCHES, J.L.; Fatores ecológicos e o cultivo da noqueira-macadâmia. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 10, n. 7, 2014.

POLY-URETANE; Fichas de especificações de produtos, 2022. Disponível em: <http://www.polyurethane.com.br/SistemasQuimicos>. Acesso em 13 de out.2022.

POSSART, W.; ZIMMER, B.; Water in polyurethane networks: physical and chemical ageing effects and mechanical parameters. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00161-022-01082-y>. Acesso em 12 de jan.2023.

POURBAYRAMIAN, R.; ABDI-BENEMAR, H.; SEIFDAVATI, J.; Greiner, R.; ELGHANDOUR, M. M. M. Y.; SALEM, A. Z. M. Bioconversion of potato waste by rumen fluid from slaughterhouses to produce a potential feed additive rich in volatile fatty acids for farm animals. *Journal of Cleaner Production*, v.280, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124411>. Acesso em: 14 de jul.2022.

ROY, P. K.; MATHUR, R.; KUMAR, D.; RAJAGOPAL, C.; Tertiary recycling of poly (ethylene terephthalate) wastes for production of polyurethane-polyisocyanurate foams. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.1, p.1062-1069, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.019>. Acesso em 14 de jul de 2022.

SABU, M.; RUBAN, Y.J.V.; GINIL, M.S.; Effect of organoclay on contact angle, thermal and mechanical properties of filled epoxy composites. *Materials Today*, v.41, p.549–556, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.248>. Acesso em 13 de out.2021.

SADH, P.K.; DUHAN, S.; DUHAN, J.S.; Agro- industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. *Bioresour. Bioprocess.* 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0187-z>. Acesso em: 13 de out.2022.

SAIR, S.; MANSOURI, S.; TANANE, O.; ABOUD, Y.; EL BOUARI, A.; Alfa fiber-polyurethane composite as a thermal and acoustic insulation material for building applications, *SN Appl. Sci.*, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0685-z>. Acesso em: 13 de out.2022.

SAIR, S.; OUSHABI, A.; KAMMOUNI, A.; TANANE, O.; ABOUD, Y.; EL BOUARI, A.; Mechanical and thermal conductivity properties of hemp fiber reinforced polyurethane composites. *Case Studies in Construction. Materials*, v.8, p.203–212, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2018.02.001>

SAMAKSAMAN, U.; PATTARAPRAKORN, W.; NERAMITTAGAPONG, A.; KANCHANATIP, E.; Solid fuel production from macadamia nut shell: effect of hydrothermal carbonization conditions on fuel characteristics. *Biomass Convers. Biorefinery*, 2021. Disponível em : <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01330-2>. Acesso em : 23 de jul. 2022.

SARMA, G. K.; GUPTA SEN S.; BHATTACHARYYA, K. G. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 7, p. 6245–6278, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>. Acesso em: 13 de out.2022.

SATTAR, R.; KAUSAR, A.; SIDDIQ M.; Advances in thermoplastic polyurethane composites reinforced with carbon nanotubes and carbon nanofibers: a review. *Adv. Thermoplast. Polyurethane Compos. Rein J. Plast. Film Sheet.*, v.31, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/8756087914535126>. Acesso em 13 de out.2022.

SHAO, H.; ZHANG, Q.; LIU, H.; GUO, W.; JIANG, Y.; CHEN, L.; SHUPE, T. F; Renewable natural resources reinforced polyurethane foam for use of lightweight thermal insulation. *Materials Research Express*, v.7, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab8d87>. Acesso em 13 de out.2022.

SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; Polyurethane: an introduction. *Polyurethane*, London, Intechopen, 2012. Disponível em : <https://www.intechopen.com/books/2003> doi: 10.5772/2416. Acesso em 23 de jul. 2022.

SILVA, N.G.S.; CORTAT, L.I.C.O.; ORLANDO, D.; MULINARI, D.R.; Evaluation of rubber powder waste as reinforcement of the polyurethane derived from castor oil. *Waste Management*, v. 116, p 131-139, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.07.032>. Acesso em: 15 de abr.2022.

SILVA, N.G.S.; CORTAT, L.I.C.O.; TEIXEIRA, E.J.O.; BAPTISTA, L.; ORLANDO, DIEGO.; MULINARI, D. R. Influence of natural exposure on castor oil polyurethane reinforced with waste tire rubber. *Waste Management*, v. 155, p. 220-229, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.11.004>. Acesso em: 04 de jan.2023.

SINGH S.; KUMAR V.; DATTA S.; SINGH D.; SHARMA K.; SAMUEL J.; SINGH J.; Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Science of the Total Environment*, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135895>. Acesso em: 23 de out. 2021.

SONG, X.; HE, W.; QIN, H.; YANG, S.; WEN, S.; Fused Deposition Modeling of Poly (lactic acid)/Macadamia Composites - Thermal, Mechanical Properties and Scaffolds. *Materials*, v.13, p. 258, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13020258> . Acesso em: 23 de out. 2021.

SOTO, G. D.; MARCOVICH, N. E.; MOSIEWICKI, M. A.; Flexible polyurethane foams modified with biobased polyols: Synthesis and physical-chemical characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, v.133, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.43833>. Acesso em: 05 de set. de 2021.

STANZIONE M.; OLIVIERO M.; COCCA M.; ERRICO M.E.; GENTILE G.; AVELLA M.; LAVORGNA M.; BUONOCORE G.G.; VERDOLOTTI L.; Tuning of polyurethane foam mechanical and thermal properties using ball-milled cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 231, 2020, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115772>. Acesso em :24 de set.2022.

TAVARES, J.C.; LUCENA L.F.L.; HENRIQUES, G. F.; FERREIRA, R.L.S.; DOS ANJOS, M.A.S; Use of banana leaf ash as partial replacement of Portland cement in eco-friendly concretes. *Construction and Building Materials*, v. 346, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128467>. Acesso em: 10 de jul.2022.

TIUC, A.E.; NEMES, O.; VERMESAN, H.; TOMA, A.C.; New sound absorbent composite materials based on sawdust and polyurethane foam. *Composites Part B: Engineering*, v. 165, p.120-130, 2019. Disponível em:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.103>. Acesso em: 10 de jul.2022.

TRIPATHI, N.; HILLS, C. D.; SINGH, R. S.; ATKINSON, C. J.; Biomass waste utilization in low-carbon products: harnessing a major potential resource. *Nature NPJ / Climate and Atmospheric Science*, n. 35, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0093-5>. Acesso em: 10 de jul.2022.

TROVATI, G.; VINICIUS, M.; SUMAN, N.; APARECIDO, E.; HENRIQUE, P.; BESSAN, R.; CLARO, S.; ROBERTO, L. Production and characterization of polyurethane castor oil (*Ricinus communis*) foam for nautical fender. *Polymer Testing*, v. 73, p. 87–93,2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.11.010>. Acesso em 13 de out.2022.

VAZ JUNIOR, S.; Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável. Embrapa Agoenergia, Brasília, DF, 2020. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1126255/1/S-VAZ-Aproveitamento-de-resi769duos-agroindustriais.pdf>. Acesso em: 13 de set.2022.

VENIL, C.K.; DEVI, P.R.; AHMAD, W.A.; Agro-industrial waste as substrate for the production of bacterial pigment, in Valorization of Agro-industrial Residues. Springer, p.149-162, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-39137-9>. Acesso em 13 de out.2022.

XAVIER, T.P.; LIRA, T.S.; SCHETTINO JR, M.A.; BARROZO, M.A.S.; A study of pyrolysis of macadamia nut shell: parametric sensitivity analysis of the IPR model, Braz J. Chem. Eng, v.33,2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160331s00003629>. Acesso em 05 de out.2022.

XIE, F.; ZHANG, T.; BRYANT, P.; KURUSINGAL, V.; COLWELL, J.C.; LAYCOCK, B.; Degradation and stabilization of polyurethane elastomers, Progress in Polymer Science, v. 90, p. 211-268, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.12.003>. Acesso em 05 de out.2022.

XIONG, H.; WANG, Z.; FEI, P.; ULLAH, I.; JAVAID, A.; WANG, Y.; JIN, W.; CHEN, L.; Effects of sucrose fatty acid esters on the stability and bonding performance of high amylose starch-based wood adhesive. International Journal of Biological Macromolecules, v 104, p. 846- 853, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.090>. Acesso em: 13 de set.2022.

WEISENG, N.G.; LEE, C. S.; CHUAH, C. H.; CHENG, S. F.; Preparation and modification of waterblown porous biodegradable polyurethane foams with palm oil-based polyester polyol. Industrial Crops and Products, v.97, p. 65-78, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.066>. Acesso em: 23 de out. 2020.

WONGCHAREE, S.; ARAVINTHAN, V.; ERDEI, L.; SANONGRAJ, W.; Mesoporous activated carbon prepared from macadamia nut shell waste by carbon dioxide activation: Comparative characterization and study of methylene blue removal from aqueous solution. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, v.13, p.1–16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/apj.2179>. Acesso em: 23 de out. 2020.

YANG, X.F.; VANG, C.; TALLMAN, D.E.; BIERWAGEN, G.P.; CROLL, S.G.; ROHLIK, S.; Weathering degradation of a polyurethane coating. Polym. Degrad. Stab. v.74, p.341–351, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00166-5). Acesso em: 03 de jan.2023.

YUSUF, A.; MAMZA, P.; AHMED, A.; AGUNWA, U.; Extraction and characterization of castor seed oil from wild Ricinus communis Linn. International Journal of Science, Environment and Technology, v.4, 2015.

ZANINI, N. C.; DE SOUZA, A. G.; BARBOSA, R. F. S.; ROSA, D. S.; MULINARI, D. R.; A novel hybrid polyurethane composites with ZnO particles and sheath palm residues: Synergistic effect. Polymer Composites, 2020. Disponível em: <https://doi:10.1002/pc.25845>. Acesso em 13 de out.2022.

ZANINI, N. C.; DE SOUZA, A. G.; BARBOSA, R. F. S.; ROSA, D. S.; MULINARI, D. R.; Eco-friendly composites of polyurethane and sheath palm residues. Journal Of Cellular Plastics, v. 58, p. 139-158, 2022. Disponível em: <https://doi:10.1002/pc.25845>. Acesso em 03 de jan.2023.

ZHANG, Y.; LIU, B.; HUANG, K.; WANG, S.; QUIRINO, R. L.; ZHANG, Z. X.; ZHANG, C.; Eco-friendly castor oil-based delivery system with sustained pesticide release and enhanced retention. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v.12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10620>. Acesso em: 13 de out.2022.

ZHOU, J.; LI, Y.; LI, N.; HAO, X.; LIU, C.; Interfacial shear strength of microwave processed carbon fiber/epoxy composites characterized by an improved fiber-bundle pull-out test. *Composites Science and Technology*, v. 133, p. 173-183, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.07.033>. Acesso em: 13 de out.2022.