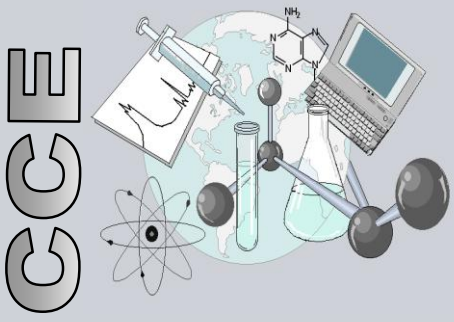
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

"Compósitos de madeira/poliuretano a partir de resíduos de madeira e poliol proveniente da reciclagem química do PET"



Dissertação apresentada por ***Márcia Fornasieri Domingos*** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

MARINGÁ, MARÇO/2010

“Compósitos de madeira/poliuretano a partir de resíduos de madeira e poliol proveniente da reciclagem química do PET”

Dissertação apresentada por **Marcia Fornasieri Domingos** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira.

MARINGÁ, 2010

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

D671c

Domingos, Marcia Fornasieri
Compósitos de madeira/poliuretano a partir de resíduos de madeira e poliol proveniente da reciclagem química do PET / Márcia Fornasieri Domingos. -- Maringá, 2010.
85 f. : figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Adley Forti Rubira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.

1. Compósitos de madeira/poliuretano. 2. Reciclagem química - PET - Produção de poliois. 3. Poliol - Reciclagem química do PET. 4. Resíduos de madeira - Reaproveitamento. 5. Madeira - Modificação química - Maceração e mercerização. I. Rubira, Adley Forti, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 674.836

Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Marcia Fornasieri Domingos**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 12 de março de 2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Adley Forti Rubira
Presidente - DQI/UEM

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Membro - DQI/UEM

Profa. Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção
Membro - UFU

A minha família, pelo apoio, incentivo e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por estar sempre abrindo meus caminhos na busca de amor, paz e amizade.

Ao professor Adley Forti Rubira, pela orientação, atenção e compreensão.

Á professora Gizilene Maria de Carvalho, pelo apoio, paciência, dedicação e, sobretudo pela amizade.

Ao meu marido Juliano, pelo amor e apoio, e aos meus filhos João Alberto e Maria Julia pela alegria que me proporcionam todos os dias.

A minha família, pelo apoio e compreensão.

Ao CETEC (Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Sustentável) pela doação dos resíduos de madeira.

A Empresa Móveis Estrela pela doação de reagentes.

A Chiarelli Ferramentas pelo empréstimo do paquímetro digital.

À UNOPAR pelo apoio.

Às colegas de trabalho da UNOPAR, Sibele e Liliam pelo apoio e pela amizade.

Ao prof. Dr. Edvani Curti Muniz e aos alunos Mateus Eurico Viana e André Ruiz, pela doação do PDG.

Ao CETMAN – Centro de Tecnologia da Madeira e do Mobiliário, pelo apoio.

A todos do laboratório GMPC da UEM que me ajudaram direta ou indiretamente.

RESUMO

Foram sintetizados compósitos de madeira/poliuretano utilizando poliois provenientes da reciclagem química do poli(etileno tereftalato) – PET, polióis comerciais e resíduos de madeira provenientes de industrias moveleiras do Norte do Paraná. A madeira foi quimicamente modificada em solução de ácido peracético (maceração) e de NaOH (mercerização) para promover a adesão entre as fases. Para o preparo dos compósitos utilizou-se diferentes proporções de resíduos de madeira macerada (0-25% m/m) e quantidades fixas dos polióis e do tolueno diisocianato – TDI. Para caracterização das modificações químicas ocorridas na madeira e dos compósitos foram utilizadas técnicas de infravermelho (FTIR-PAS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica (TGA e DSC). Os compósitos também foram analisados através de ensaio mecânico de tração e difração de raio-X de alto ângulo (WAXD). Observou-se por FTIR e por MEV que a modificação química da madeira utilizando o ácido peracético permite a produção de compósitos com boa aderência entre as fases. Através das analises de FTIR dos compósitos, observamos que com o aumento da quantidade de madeira nos compósitos, ocorreu um aumento dos grupos N-H ligados caracterizando a interação entre poliuretano e a madeira. O aumento do módulo de elasticidade e o decréscimo da deformação na ruptura com o aumento de proporção de madeira nos compósitos indicam que a transferência de carga da matriz para a fase dispersa é efetiva. Os resultados de TGA indicam que a estabilidade térmica dos compósitos é superior a do polímero puro. Podemos inferir que a utilização de resíduos de madeira e poliol obtido da reciclagem química do PET na produção de compósitos com resina poliuretana é uma alternativa de grande viabilidade, constituindo uma opção na preservação do meio ambiente.

Palavras chaves: compósitos matriz polimérica, PET, poliuretana, reciclagem de madeira

ABSTRACT

Polyol/wood composites were synthesized with wood residues from furniture companies of the north of Paraná State and polyols obtained from chemically recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) and commercial polyols. Wood was chemically modified (maceration) with peracetic acid and (mercerization) with NaOH to promote phase adhesion. Composites were prepared with different proportions of macerated wood residues (0-25% m/m) and fixed amounts of polyols and diisocyanate toluene (TDI). The chemically modified wood and composites were characterized by infrared spectroscopy (FTIR-PAS), scanning electron microscopy (SEM), and thermal analysis (TGA and DSC). The composites were also analysed by tensile strength and wide angle X-ray diffraction (WAXD). FTIR and SEM analyses of wood showed that the chemical modification with peracetic acid resulted in composites with good phase adherence. The FTIR analysis of the composites show that as the amount of wood in the composites increased, an increase of the N-H linked groups occurred as well, which characterizes an interaction between the polyurethane and the wood. The increase in the Young's modulus and the decrease of elongation at break with the increase in the proportion of wood in the composites indicates effective load transfer from the matrix to the dispersed phase. According to the TGA results, the composites are thermally more stable than the pure polymer. It is possible to infer that the utilization of wood residues and polyol, obtained from the chemical recycling of PET, during the production of composites wood-polyurethane resin is a very feasible alternative, which is an option when the preservation of the environment is considered.

Keywords: polymer-matrix composites, PET, polyurethane, wood, recycling

LISTA DE SIGLAS

CETEC- Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Sustentável

UNOPAR – Universidade Norte do Paraná de Ensino

PDG – Poliol da despolimerização glicolitíca do PET

CETMAN- Centro de Tecnologia da Madeira e do Mobiliário

GMPC - Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos

PET – Poli(tereftalato de etileno)

ABIPET – Associação Brasileira da Industria do PET

ABMACO – Associação Brasileira de Materiais Compósitos

ABIMÓVEL – Associação Brasileira das Indústrias do Mobiliário

ABIQUIM – Associação Brasileira das Indústrias Químicas

TDI – Tolueno diisocianato

MDF - Chapas de Média Densidade

WPC – Wood-plastic composites

BHET – Tereftalato de bis(hidroxietila)

PEG - Polietilenoglicol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática das curvas de tensão-deformação para polímeros.

Figura 2. Estrutura da celulose

Figura 3. Modelo Esquemático da lignina segundo FREUDENBERG.

Figura 4. Estrutura do: a) TDI - 2,6 e 2,4 diisocianatos de tolueno b) MDI - di(para-fenil-isocianato de metileno).

Figura 5. Reações genéricas de isocianato com alcoóis, água e aminas.

Figura 6. Reação genérica para a obtenção de pré-polímero.

Figura 7 Reação de glicólise de PET pelo etilenoglicol

Figura 8. Exemplo ilustrativo da determinação do tamanho médio das partículas através do software Size Meter 1.1

Figura 9. Micrografias de MEV da madeira macerada para o processo de maceração da madeira (a) com agitação e (b) sem agitação.

Figura 10. Espectro de FTIR (a) madeira sem modficação, (b) madeira macerada mercerizada, (c) madeira mercerizada macerada mercerizada, (d) madeira macerada.

Figura 11. TGA das amostras: (a) madeira sem modificação, (b) madeira macerada, (c) madeira macerada mercerizada, (d) madeira mercerizada, macerada, mercerizada.

Figura 12. DTG das amostras: (1) madeira sem modificação, (2) madeira macerada, (3) madeira macerada mercerizada, (4) madeira mercerizada, macerada, mercerizada.

Figura 13. Termograma dos produtos da despolimerização glicolitíca do PET.

Figura 14.a) Espectros de FTIR da madeira macerada modificada com TDI na presença de solvente. **Figura 14.b)** Espectros de FTIR da madeira macerada modificada com TDI na presença de solvente e catalisador. **Figura 14.c)** Espectros de FTIR da madeira macerada modificada somente com TDI. **Figura 14.d)** Espectros de FTIR da madeira macerada modificada com 1,74 mL de TDI na presença de solvente .

Figura 15. Fotografia do PU0 e compósitos obtidos com diferentes proporções de madeira.

Figura 16. FTIR dos compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

Figura 17 Micrografias da superfície criofraturada dos compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

Figura 18. Propriedades mecânicas do Poliuretano e de compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

Figura 19. Micrografias de MEV da superfície da fratura das amostras de compósitos após ensaio mecânico.

Figura 20. Curvas Tensão-deformação para o PU e os compósitos PU-madeira.

Figura 21. Difratogramas de raio-X dos compósitos PU-madeira.

Figura 22. Curvas de TGA para compósitos de diferentes proporções de madeira.

Figura 23. Curvas de DTG para compósitos de diferentes proporções de madeira.

Figura 24. Curvas de DSC para PU0, PU0,25, PU0,5, PU2,5,PU5,0 e PU7,5.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporção de madeira, TDI e Poliol usados na formação dos compósitos.

Tabela 2. Tamanho médio das fibras e desvio padrão.

Tabela 3. Valores de % de NCO obtidos por titulação.

Tabela 4. Propriedades mecânicas do Poliuretano e de compósitos PU-madeira.

Tabela 5. Valores de temperatura inicial (T_0) e temperatura máxima ($T_{max.}$) de degradação obtidos por DTG para os compósitos obtidos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19

2.1. COMPÓSITOS 19

2.2. USO DE FIBRAS NATURAIS 20

2.3. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DAS FIBRAS 24

2.4 POLIURETANO 28

2.5 GLICÓLISE DO PET 32

2.6 MATÉRIAS PRIMAS 33

2.6.1 POLIÓIS 33

2.6.2 EXTENSORES DE CADEIA 36

2.6.3 CATALISADORES 37

3. OBJETIVOS 39

4. METODOLOGIA 40

4.1 PREPARO DA AMOSTRA 40

4.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA 40

4.2.1 MACERAÇÃO DA AMOSTRA 40

4.2.2 MERCERIZAÇÃO DA AMOSTRA 41

4.2.3 MADEIRA MACERADA MERCERIZADA 41

4.2.4 MADEIRA MERCERIZADA MACERADA MERCERIZADA 41

4.2.5 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA COM TDI 41

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ISOCIANATO (%NCO) (ASTM D2572-80) [64] 43

4.4 Tamanho das Fibras da Madeira Modificada.....44
4.5 Síntese do Poliuretano.....44
4.5.1 Caracterização dos Poliois.....44
4.5.2 Determinação do Índice de Acidez (ICOOH).....45
4.5.3 Dosagem dos Grupos Hidroxilas (IOH) - ASTM D2849 Method A [66].....46
4.6 Preparo dos Compósitos PU-Madeira.....47
4.6.1 Análise de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR-PAS).....49
4.6.2 Análise Termogravimétrica.....49
4.6.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....49
4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....49
4.6.5 Difração de raios X - (WAXD).....50
4.6.6 Ensaios Mecânicos.....50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....51
5.1 Caracterizações da Madeira.....51
5.1.1 Classificações Granulométricas dos Resíduos.....51
5.1.2 Tamanho Médio das Fibras.....51
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....52
5.1.4 Análise de FTIR–PAS dos Resíduos de Madeira sem e com Modificações Químicas.....53
5.1.5 Analise Térmica das Amostras de Madeira Quimicamente Modificadas.....54
5.2 Caracterizações dos Poliois.....56

5.2.1 Índice de Hidroxila e Carboxila de PDG e Poliol Comercial 56
5.2.2 Termograma do PDG 57
5.3 Caracterizações das Amostras Modificadas com TDI 58
5.3.1 Determinação do teor de NCO 58
5.3.2 FTIR-PAS da Caracterização da Madeira com Isocianato 59
5.4 Caracterização dos Compósitos 62
5.4.1 FTIR-PAS dos Compósitos Obtidos em Diferentes Proporções de Resíduos de Madeira Macerada 63
5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Compósitos 64
5.4.3 Analise Mecânica 65
5.4.4 – Difração de Raios – X (XDR) 69
5.4.5 Análise Térmica 70
6. CONCLUSÃO 74
7. PROXIMAS ETAPAS 76
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico que abre caminhos para o desenvolvimento humano começou a ser questionado em função do preço a ser pago pelo progresso econômico das ultimas décadas. Com isso a busca de novas tecnologias consideradas ecologicamente corretas tem se tornado um grande desafio para a humanidade. O consumo de matéria prima para a produção de novos produtos aumenta a cada dia e com isso há um aumento na geração de resíduos, pois estes produtos não desaparecem totalmente ao serem descartados [1,2]. Em função destas necessidades, a sociedade começa a buscar soluções para proporcionar um desenvolvimento econômico baseado em tecnologias industriais ecologicamente corretas que possam contribuir para reduzir a geração de resíduos, utilizando, de forma mais eficiente, matérias-primas e energia [3].

A geração de resíduos afeta hoje 82% da população Nacional, trazendo conseqüências indesejáveis ao bem estar da população e a qualidade do meio ambiente. Com isso a reciclagem de materiais tem se tornado uma atividade importante na obtenção de produtos com custos competitivos além de ser uma necessidade ambiental em virtude dos crescentes aumentos de resíduos gerados e poluição [2,4].

O crescimento no setor moveleiro tem gerado uma maior demanda de madeira no Brasil, e as previsões, de modo geral, tem sido no sentido de que, em pouco tempo, a oferta nacional de madeira será inferior à sua demanda. Além de aumentar o plantio, outra forma de melhorar a oferta é racionalizar o uso da madeira

disponível, que se for explorada e utilizada corretamente, causará um menor impacto ao meio ambiente [3].

O setor moveleiro, segundo a ABIMÓVEL [5] – Associação Brasileira das Indústrias do Mobiliário estima que, o número de empresas no país supere a casa de 50 mil empresas formais e informais. Dentro deste setor o pólo moveleiro de Arapongas, situado na região norte do Paraná, é o segundo maior pólo do país e o primeiro do Paraná. Neste pólo são recolhidas aproximadamente 200 toneladas de resíduos de madeira por dia, sendo que atualmente estes resíduos são destinados à produção de energia ou produção de carvão [4].

A geração de resíduos é conseqüência natural da transformação da madeira. Sua origem é derivada imediata da transformação da madeira maciça ou painéis de madeira reconstituída. Os resíduos de madeira gerados pelo seu processamento podem deixar de ser um risco ao meio ambiente e passar a gerar lucro para a empresa que o produz, além de apresentar alternativas, como matéria-prima para diversos outros produtos. Os resíduos do setor madeireiro como o pó da lixa e a serragem merecem especial atenção por serem materiais de baixa densidade, exigindo maior espaço para a estocagem, e se forem dispersos ao meio ambiente podem trazer sérios problemas de poluição [6,7].

Os resíduos de madeira, cada vez mais, despertam o interesse de pesquisadores e empresários, principalmente pelas possibilidades de reutilização desses materiais. Uma das alternativas para os resíduos da indústria madeireira bastante utilizado é para fabricação de chapas e painéis de madeira e produção de compósito plástico-madeira [7]. Esses materiais têm encontrado grande aceitação no

mercado em aplicações como perfis para construção civil e como componentes automobilísticos. No Brasil, estudos recentes relacionam o uso de resíduos de madeira em inúmeras aplicações [8]. Nos EUA e na Europa, já existe uma legislação específica que limita a queima indiscriminada de derivados celulósicos, principalmente papel e madeira, o que acabou incentivando a busca de alternativas para reaproveitamento desses resíduos. Nesses países, a escassez de madeira também tem provocado o aparecimento de produtos conhecidos como compósitos termoplásticos com madeira ou WPC (wood-plastic composites) [9].

Alem do WPC o setor madeireiro vem ampliando o portfólio de produtos reconstituídos de madeira. Nesse mercado incluem-se aglomerados, OSB, chapas de fibras duras, chapas de média densidade (MDF) e peças moldadas por extrusão e injeção. Esses produtos surgem como forma de aproveitamento de resíduos de madeira e da agricultura, seguindo uma necessidade econômica e as crescentes restrições ambientais. Tais produtos formam de maneira mais intensa a ponte entre a indústria e o laboratório, já que para o melhor aproveitamento dos materiais e melhoria das propriedades dos painéis é necessário um aporte maior de pesquisa científica [10].

No setor dos plásticos também temos um acelerado crescimento na produção, provocado pelo crescimento constante da população mundial e o conseqüente crescimento do consumo de embalagens [11]. O plástico tem seu espaço garantido na sociedade atual, devido às propriedades tais como, baixa densidade, resistência mecânica, aliadas ao custo baixo. Porém, os rejeitos que este material produz, devido à baixa degradabilidade e à baixa densidade, ocupam por

longo tempo vastos espaços no ambiente, causando grandes problemas ambientais [12,13]. Segundo Yihua [14], o plástico é uma das principais fontes de desperdício, sendo assim é uma grande fonte de material para a produção de compósitos, especialmente por causa do grande volume e do custo baixo. Usar plásticos reciclados é uma alternativa para a redução da quantidade de plásticos dispostos em lixões, fornecendo um mercado adicional para este material.

Para Forlin et. al. [15], o sucesso da reciclagem de materiais plásticos pós-consumo, está relacionado com fatores culturais e sócios econômicos da população, proporcionando reprocessamento dos materiais, com a disponibilidade continua de material para reciclar e com desenvolvimento de tecnologias e equipamentos.

Com a introdução da embalagem de PET(-politereftalato de etileno-) no Brasil, em 1988, além de trazer as indiscutíveis vantagens ao consumidor, trouxe também o desafio de sua reciclagem, que nos fez despertar para a questão do tratamento das 200 mil toneladas de lixo descartadas diariamente em todo Brasil. O PET é um dos plásticos mais reciclados em todo o mundo devido a sua extensa gama de aplicações: fibras têxteis, tapetes, carpetes, não-tecidos, embalagens, filmes, fitas, cordas, etc. [16,17]. Do ponto de vista ambiental, a reciclagem de PET apresenta vantagens tanto pela redução do volume de lixo depositado no ambiente quanto pela economia de matéria-prima, uma vez que a maioria os reagentes utilizados para produção do PET são derivados do petróleo, fonte não renovável de matéria e/ou energia [18]. Em suma, a reciclagem é de grande importância ambiental e sócio-econômica, corroborando o desenvolvimento sustentável. Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), responsável pelo

Censo da Reciclagem de PET atualmente a reciclagem corresponde 53,5% do volume produzido [13].

O PET (politereftalato de etileno) é um poliéster, polímero termoplástico, obtido, normalmente, pela reação de transesterificação do tereftalato de dimetila com o etileno glicol. É um polímero linear, considerado o melhor e mais resistente plástico para fabricação de garrafas e embalagens em geral [19,20]. Com o crescimento da produção de PET reciclado, existe uma preocupação no aumento de novas opções para o consumo deste material [21]. Segundo Assis et. al. [22], no Brasil, os produtos da reciclagem química do PET são bastante utilizados na produção de resinas poliésteres insaturadas e, mais recentemente, em resinas alquídicas, sendo que na utilização em poliuretanos ainda é pouco explorada. Com isso a reciclagem de materiais tem se tornado uma atividade importante, na obtenção de produtos com custos competitivos além de ser uma necessidade ambiental em virtude dos crescentes aumentos de resíduos gerados e poluição [2,4].

A madeira é um material proveniente de fonte renovável e atende aos requisitos de biodegradabilidade e de não contaminação do meio ambiente. Por sua vez o PET por ser um material reprocessavel tem um grande valor potencial de uso [13,23]. Dentro deste contexto há um grande interesse na produção de compósitos de polímeros com resíduos de madeira na forma de partículas, fibras, serragem ou pó, sendo que ambos são provenientes de rejeito urbano ou industrial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COMPÓSITOS

Os compósitos representam um caso de particular importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis [20]. O conceito de compósito é amplo e constitui uma denominação usada para os mais diversos materiais desenvolvidos pelo homem. Pode-se dizer que compósito descreve desde as primeiras misturas de argila reforçada com palha, usadas no antigo Egito, até o surgimento de novos compósitos que estão sendo desenvolvidos na atualidade, como carbono/carbono e madeira/plástico [20,24]. Para a obtenção de compósitos combinam-se materiais como fibras, polímeros, com o objetivo de produzir novos produtos com características especiais. O desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades dos seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles [20,24].

Segundo a ABMACO [25], Associação Brasileira de Materiais Compósitos, o mercado de compósitos em 2008 apresentou uma evolução de aproximadamente 12% em relação a 2007, com a produção de 190 mil toneladas.

Para se obter compósitos com matérias primas, de preferência de fonte renovável, são incorporadas nos materiais plásticos (matriz polimérica) cargas reforçantes (fibras e/ou carga particulada) que modificam as propriedades finais do produto, tornando-os mais resistentes do que a própria matriz polimérica, resultando em aspectos favoráveis como maior dureza, maior rigidez, maior estabilidade dimensional e menor retração de moldagem [26,27].

Para Maciel [28], os compósitos plástico/madeira podem ser fabricados a partir de uma matriz contínua ou descontínua de resina termoplástica reforçada com partículas de madeira. As propriedades dos produtos obtidos se associam as melhores qualidades de cada constituinte, e a possibilidades de reaproveitamento de resíduos de madeira e polímeros [29].

2.2. USO DE FIBRAS NATURAIS

O interesse na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente de fibras vegetais como sisal, juta, banana, piaçava, coco, curauá, cana de açúcar, serragem de madeira como reforço em compósitos de matriz polimérica, cresce a cada dia, tendo em vista pressões políticas, econômicas e ambientais em torno do uso de materiais baseados em fontes sustentáveis [30,31]. O uso de fibras vegetais como reforço para materiais poliméricos é considerado uma alternativa para o desenvolvimento sustentável por se constituírem basicamente de celulose, lignina e hemicelulose, além de quantidades menores de açúcares livres, proteínas, e produtos inorgânicos. Para Correa et. al. [29], os resíduos de madeira substituem com vantagens as cargas e reforços como talco, $CaCO_3$ e fibra de vidro na produção de compósitos poliméricos devido a propriedades como: baixa densidade, não abrasivas, baixo custo, dureza e resistência especifica moderada, além de serem provenientes de fontes renováveis e possuem boas propriedades mecânicas. Devido a estas características novas aplicações surgem a cada dia para este grupo de materiais [32,33,34].

A utilização das fibras naturais é bastante ampla, envolvendo aplicações clássicas na indústria têxtil, como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e

termofixas, aplicações na indústria automobilística e de embalagens, na construção civil, em isolamentos termo-acústico e recentemente em tratamento de resíduos industriais e na absorção de metais pesados [35]. Para Mano [20], fibras naturais têm sido cada vez mais utilizadas como reforçadores para termoplásticos, devido ao baixo custo. Nessa classe de materiais, os resíduos de madeira têm sido aproveitados na mistura com diferentes polímeros, com objetivo de se fabricar novos materiais com aplicações em diversos setores [4].

Para Colom et. al. [33], o uso de fibras lignocelulósicas como reforço em materiais termoplásticos contribui para a sustentabilidade de recursos do mundo, são abundantes, renováveis e são mais baratos do que reforços inorgânicos. Para Bledzki et. al. [32], o uso de fibras celulósicas como reforço de plásticos, introduz novas aplicações para este grupo de materiais poliméricos.

Estudos mercadológicos realizados nos Estados Unidos e na Europa, sobre o uso de fibras celulósicas ou farinha de madeira como carga e reforço em termoplásticos revelam que a substituição da madeira convencional por compósitos termoplásticos apresenta-se como alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos, com inúmeras vantagens [29]. Ribeiro et. al. [36], usou os resíduos de madeira com poliuretana na produção de dormentes ferroviários e observou que as propriedades mecânicas do compósito obtido se enquadram nas condições mínimas requeridas para a utilização proposta.

Redighieri et. al. [37], utilizou resíduos de madeira na produção de compósitos com polietileno reciclado. Neste trabalho o polietileno foi funcionalizado com anidrido maléico (PE-g-MA) como agente compatibilizante para conferir melhor

adesão entre a matriz e a fase dispersa. Os resultados mostraram que o tratamento dos resíduos de madeira com PE-g-MA aumentou as propriedades mecânicas dos compósitos, em relação aos compósitos contendo resíduos sem tratamento. Com isso, concluiu que a produção de um novo material a partir da utilização de polietileno reciclado reforçado com madeira de reflorestamento é perfeitamente viável.

Hillig. et. al.[23], utilizou diferentes tipos de serragem das indústrias moveleira, incorporando-os ao polietileno de alta densidade (HDPE), virgem. Verificou-se que todos os tipos de serragem agiram como agentes nucleantes, pois os compósitos apresentaram índices de cristalinidade maiores que o HDPE puro. Os ensaios mecânicos indicaram diferenças nas propriedades dos compósitos confeccionados com diferentes tipos de serragem. De maneira geral, a inclusão de serragem de aglomerado e de eucalipto proporcionou compósitos com maior resistência à flexão e ao impacto do que aqueles fabricados com MDF e pinus.

A grande desvantagem do uso de fibras vegetais é a falta de adesão com as matrizes poliméricas, pois as fibras são hidrofílicas, enquanto que os polímeros geralmente utilizados são hidrofóbicos. Para promover a adesão entre a fibra com as matrizes poliméricas a superfície da fibra é modificada através de diferentes processos [32,38].

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas: são manifestadas pela capacidade dos materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura [20]. As propriedades mecânicas dos compósitos são fortemente influenciadas pela adesão entre as fases. Estas

propriedades são especificadas por parâmetros que são utilizados para os metais, como módulo de elasticidade, impacto, tensão na ruptura e resistência a tração. A Figura 01 representa os comportamentos de tensão-deformação característicos de materiais poliméricos. Na curva A tem-se o comportamento para materiais frágeis enquanto na curva B tem-se o comportamento semelhante ao de metais, sendo a região inicial elástica seguido pelo escoamento e por uma região de deformação plástica. A curva C é característica de um material elástico, apresentando uma grande deformação para baixos valores de tensão, que pode ser recuperada [39].

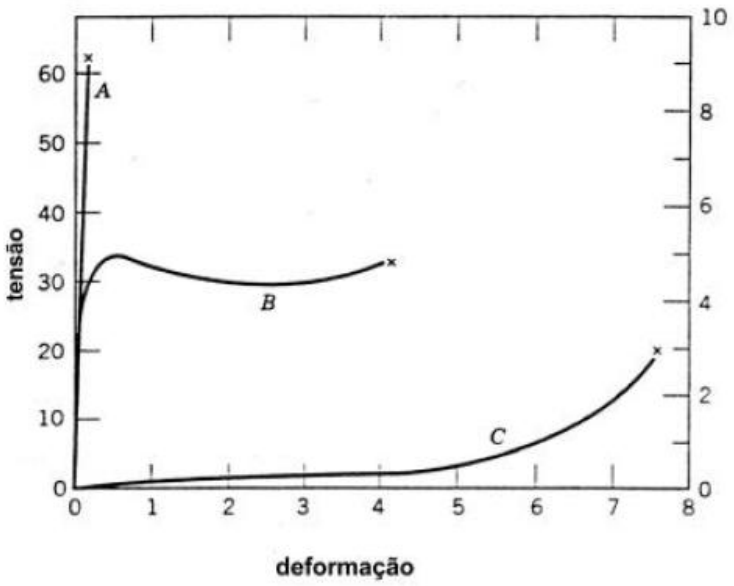


Figura 01 - Representação esquemática das curvas de tensão-deformação para polímeros [39].

2.3. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DAS FIBRAS

A compatibilidade do material lignocelulósico com a matriz possui um papel fundamental na determinação das propriedades do compósito. Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície, devido principalmente a presença de celulose, lignina e hemicelulose, sendo que estes grupos polares têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares, como no caso de resinas fenólicas [34, 40, 41,42].

A celulose, Figura 2 é caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β-D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supra molecular, preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais [43,44].

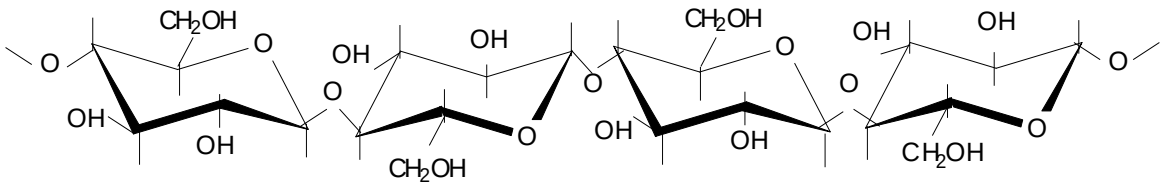


Figura 02. Estrutura da Celulose

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. O primeiro tipo de interação é responsável por uma certa rigidez da célula unitária e o segundo pela formação da fibra vegetal, ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas que possuem regiões cristalinas alternadas com regiões amorfas, as quais formam as fibrilas, que

por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra de celulose [43,44,45].

A lignina Figura 3, é uma macromolécula tridimensional amorfa, encontrada nas plantas terrestres, associada à celulose na parede celular. Possui *natureza aromática* com alto peso molecular que tem como *base estrutural unidades de fenil-propano* e provavelmente está ligada as polioses da madeira. A lignina difere da celulose por ser predominantemente um composto aromático altamente irregular em sua constituição e estrutura molecular. As unidades fundamentais da lignina estão ligadas entre si pelos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas, formado estruturas tridimensionais muito complexas [43,44,45].

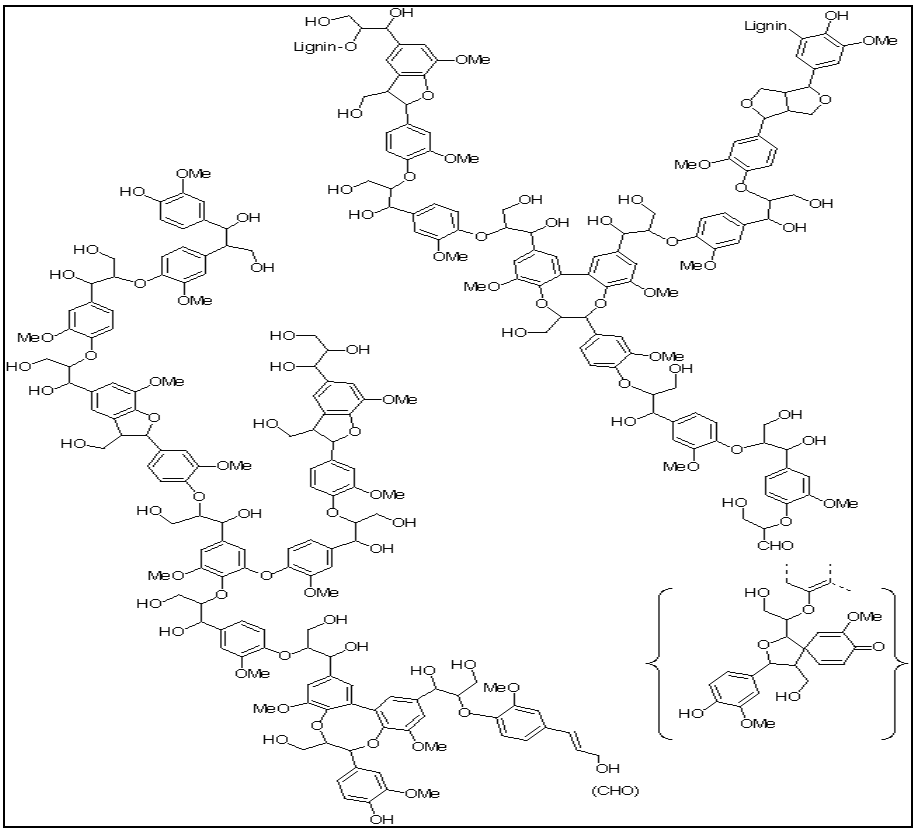


Figura 03. Modelo esquemático da Lignina segundo FREUDENBERG [45].

As hemiceluloses são constituídas por uma mistura de polissacarídeos poliméricos de baixa massa molar, os quais estão intimamente ligados à celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém somente a *D*-glucose como unidade fundamental, nas hemiceluloses podem aparecer em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: β-*D*-xilose, β-*D*-manose, β-*D*-glucose, α-*L*-arabinose, α-*D*-galactose, ácido β-*D*-glucourônico, ácido β-*D*-galactourônico e ácido α-*D-4*-metilglucourônico [44,46].

Quando há ausência de interações entre a matriz polimérica e a fibra, inúmeros tratamentos físicos e químicos podem ser utilizados para melhorar significativamente a adesão interfacial fibra/matriz e conseqüentemente o desempenho dos compósitos fabricados com fibras naturais [34, 40, 41,42].

Por meio da modificação química, pode-se reduzir a tendência da madeira a sofrer variações dimensionais com as alterações de umidade. Isso se deve ao fato de que as hidroxilas estariam ligadas a outros componentes, não estando assim disponíveis para interação com a água [47].

Segundo Bledzki [32], os métodos para modificação da superfície das fibras pode ser físico ou químico, sendo que dentro das modificações químicas mais utilizadas destacam-se a maceração, a acetilação e a mercerização.

A mercerização é o tratamento das fibras da celulose com solução aquosa de hidróxido de sódio. Ela altera tanto a estrutura fina e a morfologia da fibra como também a conformação das cadeias da celulose. Durante este processo o material expande-se e as cadeias do polissacarídeo são rearranjadas, a quantidade de

material menos ordenado aumenta nas fibras, enquanto a parte cristalina diminui. Estas mudanças resultam em alta adsorção devido à mercerização aumentar a área de superfície especifica da fibra fazendo com que os grupos hidroxilas das macromoléculas das células tornem-se mais disponíveis. Segundo a literatura a reação de fibras lignocelulósicas com hidróxido de sódio (NaOH) pode ser representada pela equação 01 [32,34,38].

Fibra-OH + NaOH $\rightarrow$ Fibra O^-Na^+ + H_2O + impurezas extraídas **Eq. 01**

A modificação química com peróxido de hidrogênio e acido acético, chamado de maceração, provoca a produção de ácido peracético através da oxidação do ácido acético por peróxido de hidrogênio. Esta reação é um equilíbrio, em que estão presentes, ácido acético, peróxido de hidrogênio, ácido peracético e água, conforme equação 02 [48].

$CH_3COOH + H_2O_2 \Leftrightarrow CH_3COOOH + H_2O$ **Eq. 02**

O ácido peracético, em meio ácido, é considerado um agente deslignificante altamente seletivo, devido à sua capacidade de oxidar estruturas ricas em elétrons, como os anéis aromáticos da lignina, formando quinonas e intermediários hidroxilados ainda mais reativos do que as estruturas iniciais [48].

Segundo Siqueira et.al. [49], o peróxido de hidrogênio conquistou uma posição de destaque nos processos de branqueamento de polpas de eucalipto. Devido à reatividade maior dessas polpas com o peróxido de hidrogênio, ele é

aplicado tanto no pré-branqueamento, na extração, como no branqueamento final da celulose.

2.4 POLIURETANO

A primeira síntese de um poliuretano foi feita em 1937. O professor Otto Bayer e sua equipe desenvolveram um processo que, a partir da reação entre um poliisocianato e um poliol, resultava em um produto de estrutura macromolecular, o poliuretano [50]. Seu desenvolvimento comercial começou na Alemanha, no final da década de 30, como espumas rígidas e adesivos. Nas décadas de 40 e 50 houve grande desenvolvimento comercial na fabricação de elastômeros, espumas flexíveis, tintas e vernizes [49]. Nas décadas de 80 o crescimento de maior importância comercial foi a moldagem por injeção. Na década de 90 observou-se a preocupação com o meio ambiente e os processos de reciclagem dos poliuretanos [51].

De acordo com a ABIQUIM [52] Associação Brasileira das Indústrias Químicas, por conta do aumento da escala de produção e da capacidade de investimento, o volume exportado de poliuretanos em 2007, totalizou 22,9 mil toneladas, incremento de 5,1% em relação a 2006. As importações evoluíram 7,5% em 2007, alcançando a marca de 130,2 mil toneladas. Entre janeiro e setembro de 2008, o crescimento da demanda foi 7% superior ao obtido em igual período de 2007.

Os poliuretanos são produzidos pela reação de policondensação de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliol ou outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos; catalisadores;

agentes de expansão; surfactantes; cargas; etc. [50,53]. A ligação uretana (–NH–COO–) é o resultado da reação entre o grupo isocianato (–NCO) do diisocianato e o grupo hidroxila (–OH) do poliol [50,54].

Os isocianatos usados nas sínteses dos poliuretanos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Esta flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos poliuretanos uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho [50].

Entre os poliuretanos encontrados no mercado, 95% são derivados do TDI – (2,4- tolueno diisocianato ou 2,6 tolueno diisocianato), Figura 4.a e do MDI - di(para-fenil-isocianato de metileno) Figura 4.b. Atualmente, outros diisocianatos aromático-alifáticos com propriedades intermediárias e de menor custo são usados na obtenção de poliuretanos, entre esses está o diisocianato de tetrametil–xileno (TMXDI) [50].

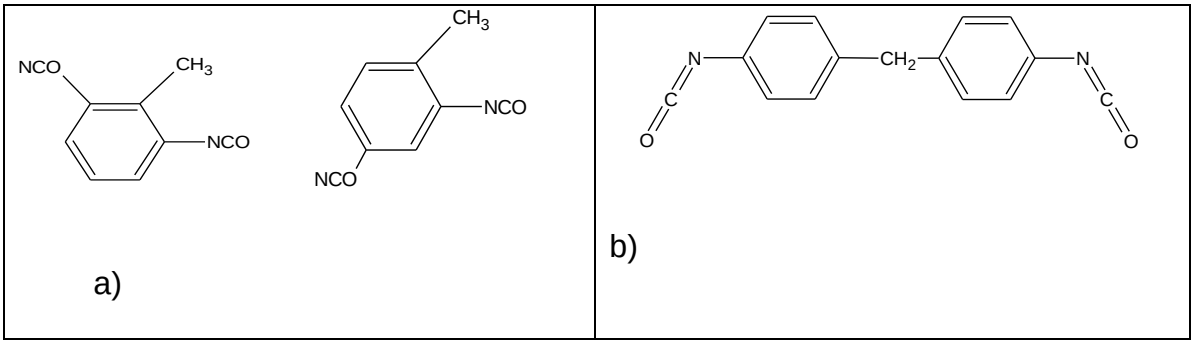


Figura 4. Estrutura do: a) TDI - 2,6 e 2,4 diisocianatos de tolueno b) MDI - di(para-fenil-isocianato de metileno).

Os isocianatos realizam reações importantes, entre elas: com alcoóis formando uretano (Figura 5.a), com água formando grupos uréia e dióxido de carbono (Figura 5.b) com aminas formando grupo uréia (Figura 5.c), com grupos uréia ou derivados formando grupos biureto e com grupos uretano formando grupos alofanato [49].

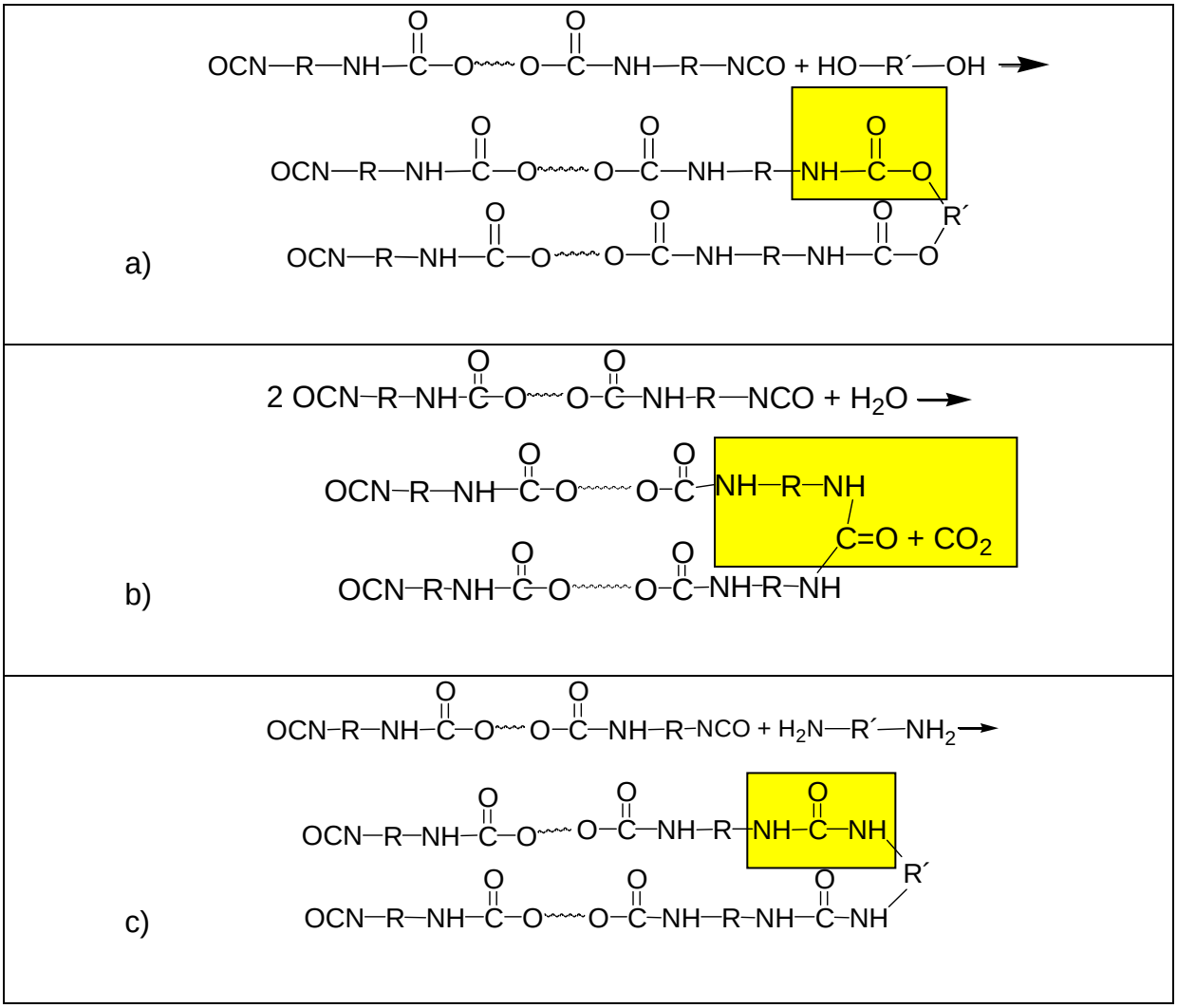


Figura 5 - Reações genéricas de isocianato com alcoóis, água e aminas.

Os métodos de síntese dos poliuretanos podem ser classificados em função da ordem de adição dos reagentes e do meio físico no qual ocorre a reação. Dependendo do modo de adição dos reagentes, os processos podem ser classificados em uma ou duas etapas. Quanto ao meio de preparação, as reações podem ser conduzidas em solução (solventes orgânicos), em dispersão (sistemas aquosos) e em massa (ausência de meio dispersante), sendo esse último o mais utilizado [54].

A primeira etapa da reação de polimerização do poliuretano ocorre quando um composto com dois ou mais grupos isocianatos reage com um póliol, ou seja, um álcool polifuncional, formando o pré-polímero [50,54]. Um esquema genérico pode ser visualizado na Figura 6, adaptado da referência 49.

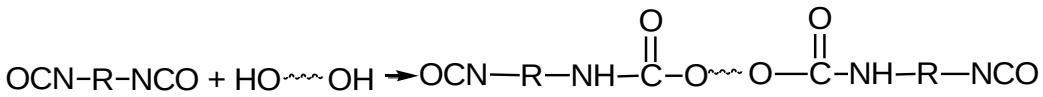


Figura 6 - Reação genérica para a obtenção de pré-polímero.

Na segunda etapa, ocorre a extensão da cadeia do pré-polímero, com compostos normalmente difuncionais contendo átomos de hidrogênio ativo, como água, glicóis, diaminas ou amino alcoóis, formando o elastômero de PU, ou poliuretano/uréia. Para a obtenção das propriedades finais, os PU's são pós-curados, em temperatura elevada durante tempos curtos ou em temperatura ambiente durante longos tempos. Com a combinação de diferentes tipos de isocianato, poliois e aditivos é possível se obter uma infinidade de produtos com

diferentes características, podendo ter diferentes aplicações para atender diversos segmentos do mercado [53].

2.5 GLICÓLISE DO PET

O processo de glicólise do PET por um glicol ou uma mistura de glicóis é considerado o segundo método mais importante de reciclagem química do PET. Quando a glicólise do PET com o etilenoglicol, ocorre de maneira total, produz-se o tereftalato de bis (hidroxietila)– BHET, monômero necessário para a produção do PET. Também pode ocorrer de maneira parcial, produzindo oligômeros que são utilizados na preparação de resinas poliésteres insaturadas, resinas alquídicas e poliuretanos [21,22,55].

O glicol mais utilizado é o etilenoglicol. Existem trabalhos que utilizam propilenoglicol, dietilenoglicol ou dipropilenoglicol [21,22,56,57]. Com a alteração do glicol utilizado na glicólise do PET, da temperatura, tempo e catalisador mudam-se as características dos produtos obtidos, abrindo caminhos para a produção de produtos diferentes [21,22,55,58].

A glicólise pode ocorrer em temperaturas variando entre 180 a 250°C, sendo que a temperatura interfere diretamente na velocidade da reação, porém é limitada pelo ponto de ebulição do glicol utilizado. A glicólise pode produzir diferentes compostos, dependendo da funcionalidade dos alcoóis. Como esses produtos podem ter diversas aplicações, a glicólise tem sido amplamente estudada, na reciclagem de PET para a produção de poliuretanas [55,57].

Assis [21] usou a reciclagem química do PET e utilizou seus produtos na preparação de adesivos poliuretânicos. Os adesivos obtidos apresentaram características definidas para aplicações em embalagens flexíveis sendo que suas propriedades são comparáveis com adesivos comerciais.

O uso dos produtos derivados da reciclagem do PET na síntese de poliuretano abrirá mercado novo para materiais plásticos reciclados. Além da síntese de poliuretanos os produtos obtidos da reciclagem podem ser empregados na síntese do próprio PET, de poliésteres insaturados, entre outros [21,22,58].

2.6 MATÉRIAS PRIMAS

A estrutura e natureza química das matérias–primas empregadas na fabricação dos poliuretanos, como os isocianatos, polióis e extensores de cadeia, interferem nas propriedades do produto final. Para que sejam obtidas boas propriedades mecânicas é necessário que a estrutura macromolecular seja segmentada e linear. Portanto, a funcionalidade das matérias primas usada nos elastômeros de PU de alto desempenho, principalmente nos termoplásticos (TPU's) deve ser próxima a dois. Todavia, para muitas aplicações matérias-primas com funcionalidade maior do que dois podem ser utilizadas [50,54].

2.6.1 POLIÓIS

O termo "poliol" é a abreviatura para alcoóis polifuncionais. São compostos oligoméricos, di- ou poli-hidroxilados, os quais, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formação dos poliuretanos [50,59].

Uma grande variedade de poliois é utilizado na fabricação de PU's. Destes, os principais são os polióis poliéteres (PPG'S) e polióis poliméricos de diferentes estruturas, usados nas espumas convencionais e de alta resiliência, e ainda, os polióis poliésteres, óleo de mamona, e outros polióis obtidos a partir de óleos vegetais. São substâncias funcionalmente ativas, com funcionalidade 1, 2, 3, com hidroxila n-terminal, que quando integram resinas poliuretanas, constituem sua parte flexível [50,54,59].

2.6.1.1 POLIÓIS POLIÉTERES

Os polióis poliéteres são os mais utilizados e normalmente são derivados do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's).

Poli(óxido de propileno) glicol (PPG) - são polióis de baixa viscosidade e melhores características de processabilidade. Todavia as propriedades mecânicas dos elastômeros de PU normalmente são inferiores, devido aos grupos metila que dificultam o alinhamento dos segmentos flexíveis. São usualmente empregados em sistemas de cura a frio, em aplicações onde altos valores para as propriedades mecânicas não são requisitos fundamentais [50,60].

Polietilenoglicol (PEG) - é um material sintético que tem formula genérica de $HO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$. Os PEGs de baixa massa molar (300 a 600) são líquidos, os intermediários (1000 a 1500) são semi-líquidos, e os de maior massa molar (3250 a 6000), são materiais parecidos com a cera. Os PEGs com massa molar entre 400 e 4000, são normalmente utilizados na fabricação de elastômeros,

enquanto que os trifuncionais, com massa molar entre 3000 e 6000 utilizados na fabricação de espumas flexíveis, e os de maior massa molar são utilizados para produção de espumas de alta resiliência. Os polióis polifuncionais, com massa molar menor do que 1000 dão origem a poliuretanos com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas [51,45,61].

2.6.1.2 POLIÓIS POLIÉSTERES

São utilizados no processo de fabricação dos elastômeros de PU, possuem massa molar entre 1000 e 3000, geralmente 2000, e são fabricados com ácido adípico e um excesso de glicóis como etilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicóis neopentílicos, ou misturas destes glicóis. Os polióis poliésteres apresentam certas vantagens sobre os poliéteres, como resistência estrutural a óleos, solventes e oxigênio [50].

Os polióis obtidos da glicólise de PET (Figura 7) têm crescido em importância devido à possibilidade de se obter produtos de diferentes massas molares e características físicas, em função do glicol utilizado, da razão estequiométrica entre os reagentes e das condições de reação [58].

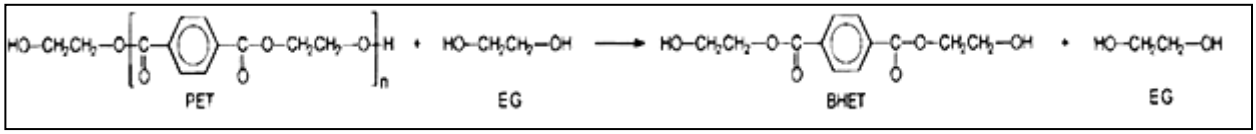


Figura 7 **-** Reação de glicólise de PET pelo etilenoglicol

2.6.1.3 POLIOL DE ÓLEOS VEGETAIS

Poliol de óleo de mamona - O óleo de mamona é o único poliol encontrado na natureza na forma em que é utilizado. Ele é um triglicerídeo presente em teores de 40 a 50% na semente da planta "Ricinus Communis" que é encontrada em regimes tropicais e subtropicais, muito abundante no Brasil. O óleo de mamona é um líquido viscoso, obtido pela prensagem das sementes ou por extração com solvente. No óleo de mamona, cerca de 90% do ácido graxo presente na molécula do triglicerídeo é o ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxioléico) sendo os restantes 10% constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléicos (3,5%) e linoléicos (4,5%). Em média, o óleo de mamona é constituído por 69,8% de triglicerídeos do ácido ricinoléico (funcionalidade = 3), 26,7% de diglicerídeos do ácido ricinoléico (funcionalidade = 2) e 3,5% de monoglicerídeos do ácido ricinoléico (funcionalidade = 1). Portanto, a funcionalidade média do óleo de mamona é aproximadamente 2,7. O valor de hidroxilas é da ordem de 163 mg de KOH/g para o produto com grande pureza, recomendado para emprego em PU’s. [50,60].

2.6.2 EXTENSORES DE CADEIA

Os extensores de cadeia ou agentes de cura são polióis ou poliaminas de baixo peso molecular utilizados para melhorar as propriedades dos PU's. Os mais utilizados são os glicóis lineares como o etilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e hidroquinona bis (2-hidroxietil) éter. Estes extensores formam TPU's bem cristalizados e que fundem sem decomposição, durante o processamento. A água foi o primeiro extensor de cadeia utilizado em PU's . Devido à baixa massa molar e sua reatividade com isocianatos, os extensores de cadeia influem diretamente nas

propriedades finais do polímero, como características de processamento, viscosidade e reologia [59].

2.6.3 CATALISADORES

A velocidade de reação não é influenciada somente pela temperatura de reação entre as matérias-primas e pelas suas estruturas, mas, também, pela presença de catalisadores, os quais também podem influenciar parâmetros de processo. Conseqüentemente, podem ocorrer alterações nas propriedades físicas do produto [51,62].

Na ausência de catalisadores, o grupo isocianato reage lentamente com alcoóis, água e ele próprio. A escolha do catalisador para a manufatura dos poliuretanos é normalmente direcionada para a obtenção de um perfil adequado entre as diversas reações que podem ocorrer durante os processos de fabricação. Os catalisadores são empregados na fabricação de espumas flexíveis, semi-flexíveis, semi-rígidas, espumas rígidas, e elastômeros microcelulares e também nos poliuretanos sólidos, como elastômeros, revestimentos, selantes, adesivos [51,62].

Uma variedade de catalisadores pode ser usada para a reação do isocianato com água e polióis, os quais podem ser as aminas terciárias alifáticas ou aromáticas, compostos organometálicos e sais de metais alcalinos [51].

As propriedades finais dos poliuretanos são dependentes das ligações uretano, uréia, alofanato, biureto, etc. ao longo da cadeia polimérica. Por sua vez, estas ligações são dependentes do tipo e concentração do catalisador ou mistura de catalisadores empregados. Isto significa que os catalisadores exercem considerável

influência nas propriedades finais dos poliuretanos, devido ao fato destas propriedades estarem relacionadas à composição do esqueleto macromolecular, que é dependente do encadeamento das matérias-primas [51,63].

3. OBJETIVOS

Este trabalho visa a obtenção de um compósito polímero–madeira, utilizando resíduos de madeira provenientes de indústrias moveleiras do Norte do Paraná e de resina poliuretana derivada de polióis provenientes da reciclagem química do PET pós-consumo.

Objetivos específicos:

- Modificação química da madeira obtida a partir de resíduos de indústrias moveleiras utilizando diferentes tratamentos químicos.

- Caracterização da madeira modificada quimicamente.

- Obtenção de poliuretano e de compósitos poliuretano–madeira com diferentes proporções de madeira, utilizando poliol proveniente da glicólise do PET .

- Caracterização do poliuretano e dos compósitos obtidos, através de técnicas de: espectroscopia infravermelha com transformada de Fourrier (FTIR); microscopia eletrônica de varredura (MEV); análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC); ensaio mecânico de tração e difração de raios-X de alto ângulo (WAXD).

4. METODOLOGIA

4.1 PREPARO DA AMOSTRA

Para o preparo das amostras utilizou-se resíduos de madeira, provenientes do Parque Moveleiro de Arapongas, localizado no Norte do Paraná, doados pelo CETEC - Centro de Tecnologia em Ação e Desenvolvimento Sustentável, uma usina de reciclagem dos resíduos industriais. As amostras foram moídas em Moinho de facas marca Marconi, depois foram classificadas em uma Máquina Vibratória "Produtest" Modelo "T", com peneiras com malhas de aberturas decrescentes de 1,0-0,71-0,42-0,35-0,25-0,106 mm e fundos. Depois de classificadas as amostras foram lavadas em água destilada por 1 hora com agitação constante, a 80ºC e depois secas em estufa a 105ºC até peso constante.

4.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA

4.2.1 MACERAÇÃO DA AMOSTRA

Após a secagem, as amostras foram imersas em uma solução de ácido acético glacial, peróxido de hidrogênio e água (50% de ácido acético glacial, 38% de peróxido de hidrogênio 120 volumes e 12% de água), por 24 horas com e sem agitação continua a 60ºC. Após este processo foram lavadas em água corrente, até pH próximo de 7. Em seguida secas em estufa a 105ºC por 24 horas.

4.2.2 MERCERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Após a secagem, as amostras foram tratadas com hidróxido de sódio (NaOH 10%) por 3 horas. Após o tratamento alcalino, as amostras foram lavadas em água corrente até pH próximo de 7. Em seguida secas em estufa a 105°C até peso constante.

4.2.3 MADEIRA MACERADA MERCERIZADA

A madeira macerada foi mercerizada conforme item 4.2.2.

4.2.4 MADEIRA MERCERIZADA MACERADA MERCERIZADA

A madeira mercerizada foi macerada conforme item 4.2.1 e novamente mercerizada conforme item 4.2.2

4.2.5 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA COM TDI

Para a modificação química usando TDI foi utilizada madeira macerada, pois foi a que apresentou melhor resultado, conforme verificado através da analise de FTIR-PAS, Figura 10.d, item 5.1.5. Foi utilizado 0,5 gramas de madeira macerada, com variação na quantidade de TDI (1,50, 1,74 e 2,0 mL de TDI). Todas as modificações foram realizadas em triplicatas, através de três metodologias para verificar qual procedimento resultava em amostras com maior teor de TDI:

(a) na presença de solvente

A madeira macerada foi pesada, colocada em acetato de etila sob agitação em temperatura de 75°C por 30 minutos. Após este tempo foi adicionado TDI e deixado reagir por 60 minutos sob as mesmas condições. A amostra obtida foi filtrada e lavada por três vezes com acetato de etila, depois secas na estufa a 105°C até massa constante. Após secagem das amostras foi obtido o espectro de FTIR e determinou-se o teor de isocianato.

(b) na ausência de solvente

A madeira macerada foi pesada colocada para reagir com TDI sob agitação na temperatura de 75°C por 90 minutos. A amostra obtida foi filtrada e lavada com acetato de etila por três vezes, depois secas na estufa a 105°C até massa constante. Após secagem das amostras foi obtido o espectro de FTIR e determinou-se o teor de isocianato.

(c) na presença de solvente e de catalisador

A madeira macerada foi pesada, colocada em acetato de etila sob agitação por 30 minutos a 75ºC. Após este tempo, sob as mesmas condições foi adicionado TDI e uma gota de catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTL) e deixado reagir por mais 60 minutos. A amostra obtida foi filtrada e lavada com acetato de etila por três vezes, depois secas na estufa a 105°C até massa constante. Após secagem das amostras foi obtido o espectro de FTIR e determinou-se o teor de isocianato.

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ISOCIANATO (%NCO) (ASTM D2572-80) [64]

Para a dosagem do teor de isocianato as amostras foram devidamente pesadas (aproximadamente 1 grama), adicionadas em 25 mL de tetrahidrofurano (THF) e foram adicionados 25 mL de dibutilamina 0,2N (em THF). As amostras foram tituladas com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1M em presença de azul de bromofenol 1% como indicador. Esse mesmo procedimento foi repetido sem qualquer amostra para obter a prova em branco. Para calcular a %NCO foi utilizada a equação 3.

$$\%NCO = \frac{4{,}202 \times [(V_b - V_a) \times M]}{m_a} \qquad \text{Eq. 3}$$

onde:

%NCO = teor de isocianato, em %,

V_b = volume consumido da solução de HCl pela prova em branco.

V_a = volume consumido da solução de HCl pela amostra.

M = molaridade da solução de HCl.

m_a = massa da amostra, em g.

4,2020 = peso equivalente do NCO(42,02 mg/meq), convertido de miligramas para gramas (/1000) e para porcentagem (x100).

4.4 TAMANHO DAS FIBRAS DA MADEIRA MODIFICADA

Após as diferentes modificações químicas da madeira, verificou-se o tamanho médio das fibras, média de 10 amostras, através de Microscopia Óptica e o Software Size Meter 1.1, conforme Figura 8.

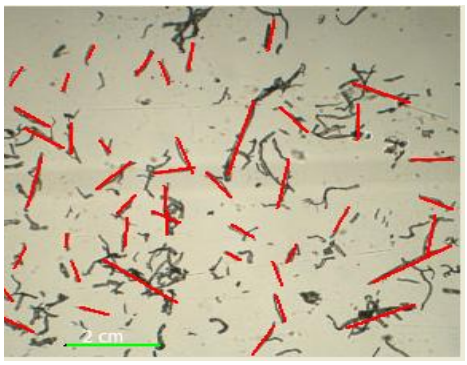


Figura 8 - Exemplo ilustrativo da determinação do tamanho médio das partículas utilizando o software Size Meter 1.1

4.5 SÍNTESE DO POLIURETANO

4.5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIOIS

Os oligômeros provenientes da despolimerização glicolítica do PET pós consumo, (PDG), foram preparados pelo aluno de mestrado do programa de pós-graduação em Química – UEM, Mateus Eurico Viana e o aluno de Iniciação Cientifica, André Ruiz, sob orientação do prof. Dr. Edvani Curti Muniz. O processo de despolimerização foi realizado utilizando-se etilenoglicol (EG) e acetato de zinco como catalisador conforme descrito a seguir:

As reações de despolimerização do PET foram realizadas sob pressão atmosférica, utilizando um balão de três bocas equipado com condensador de refluxo, aquecimento com controle de temperatura e agitação magnética. O EG e o catalisador foram pesados e adicionados ao reator, e em seguida aquecidos até atingir a temperatura predefinida (190ºC). O tempo de reação é iniciado ao adicionar a massa de PET previamente aquecido num forno ao meio reacional. Decorrido o tempo de reação estabelecido, o aquecimento foi removido e água em ebulição foi adicionada lentamente ao meio reacional. Em seguida, o conteúdo do reator foi filtrado em uma peneira série Tyler com abertura de 180 µm, coletando a fração de PET parcialmente despolimerizado (PDG) [65].

O poliol comercial (PEG 4000) foi caracterizado, através de índice de hidroxilas e índice de carboxilas. O PDG foi caracterizado, através de índice de hidroxilas, índice de acidez e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.5.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ (ICOOH)

Para dosagem do índice de acidez, do PEG 4000 e PDG as amostras foram pesadas (1 a 2 gramas), dissolvidas em 25 mL de acetona e tituladas com solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,5M previamente padronizado com biftalato de potássio, usando fenolftaleína 1% em álcool como indicador. Para o cálculo do índice de acidez foi utilizado a equação 4:

$$I_{COOH} = \frac{V \times M \times 56{,}11}{m_a} \qquad \text{Eq. 04}$$

onde:

I_{COOH} = índice de acidez, em mg KOH/g

V = volume consumido da solução de KOH na titulação

M = molaridade da solução de KOH

m_a = massa da amostra, em gramas.

56,11 = massa molar do hidróxido de potássio

4.5.3 DOSAGEM DOS GRUPOS HIDROXILAS (IOH) - ASTM D2849 METHOD A [66]

Para a dosagem do índice de hidroxilas, é necessária a preparação prévia de uma mistura acilante de piridina com anidrido acético, sendo que a piridina foi previamente destilada e seca com óxido de bário. Para cada 100 mL de piridina adicionou-se 14 mL de anidrido acético.

As amostras de PEG 4000 e PDG foram pesadas (1 a 2 gramas) em erlenmeyer, foram adicionados 10 mL do reagente acilante e mantidos por 90 minutos com aquecimento sob refluxo a 120ºC, após aquecimento adicionou-se 5 mL de água destilada e 25 mL de acetona. Após adição titulou-se com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5M previamente padronizado com biftalato de potássio, usando como indicador fenolftaleína 1% em álcool. O procedimento foi realizado sem amostra para obter uma prova em branco. Para o cálculo foi utilizada a equação 5:

$$I_{OH} = \frac{[(m_a x I_{COOH}/28{,}05) + (V_b - V_a)] x M \times 56{,}11}{m_a} \qquad \text{Eq. 05}$$

onde:

I_{COOH}= índice de acidez

I_{OH} = índice de hidroxila, em mg KOH/g.

V_b = volume consumido da solução de NaOH pela prova em branco

V_a = volume consumido da solução de NaOH pela amostra

M = molaridade da solução de NaOH

m_a = massa da amostra, em gramas.

28,05 = massa molar do hidróxido de potássio dividido por 2.

56,11 = massa molar do hidróxido de potássio

4.6 PREPARO DOS COMPÓSITOS PU-MADEIRA

Para a síntese dos compósitos foram realizados vários testes em diferentes condições de temperatura, usando poliois comerciais de diferentes massas molares, diferentes solventes e mudando a relação TDI/poliol. Dentre os testes realizados o que apresentou melhor interação entre a resina e a madeira foi na temperatura de 75ºC, na presença de acetato de etila como solvente na seguinte proporção: 4 moL TDI, 0,5 moL de PEG 4000 e 0,29 moL de PDG com diferentes proporções de madeira macerada, conforme Tabela 1. A reação foi conduzida na temperatura de 75ºC com agitação constante conforme fluxograma abaixo:

A madeira macerada foi colocada em agitação com acetato de etila por 30 minutos a 75ºC.

Após os 30 minutos, adicionou-se 1,74 mL de TDI e a reação prosseguiu por mais 60 minutos .

Após o tempo decorrido, adicionou-se PDG e PEG 4000 até dissolução completa, verteu-se em placa de teflon para cura por 24 horas em temperatura ambiente.

Tabela 1. Proporção de madeira, TDI e Poliol usados na formação dos compósitos.

Compósitos PU-madeira	***Madeira macerada (%)***	***TDI (mL)***	***PDG (gramas)***	***PEG 4000 (gramas)***
PU0	0	1,74	0,65	5,0
PU5,0	5,0(0,37g)	1,74	0,65	5,0
PU7,5	7,5 (0,56g)	1,74	0,65	5,0
PU10	10 (0,74g)	1,74	0,65	5,0
PU15	15 (1,11g)	1,74	0,65	5,0
PU20	20(1,48g)	1,74	0,65	5,0
PU25	25(1,85g)	1,74	0,65	5,0

4.6.1 Análise de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR-PAS).

As amostras de madeira e de compósitos foram analisadas por espectroscopia de infravermelho, modo fotoacústico usando o equipamento BOMEN MB-100.

4.6.2 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica da madeira modificada e dos compósitos foi determinada por TGA, utilizando o equipamento NETZSCH-STA 409 PSPG, 10ºC/min., fluxo de nitrogênio 20mL/min.

4.6.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições térmicas dos compósitos foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial num equipamento NETZSCH-STA 409 PSPG, 10ºC/min., fluxo de nitrogênio 20mL/min.

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das amostras de madeira modificada e dos compósitos foi analisada em um equipamento SHIMADZU SS-550 Superscan.

Este tipo de investigação morfológica é utilizado para obter informações diretas sobre o formato das partículas, morfologia e textura do material.

4.6.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - (WAXD)

As amostras foram caracterizadas através de análises dos difratogramas obtidos em Difratômetro de raios-X SHIMADZU modelo D6000 com radiação Cu Kα, gerador de voltagem de 40kV e corrente de 30mA.

4.6.6 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos sob tração foram realizados em uma máquina EMIC DL2000 acoplada a um computador com software de controle de ensaio mecânico MTest Versão 2.00. Os ensaios mecânicos sob tração seguiram a norma ASTM D882 [67]. As dimensões dos corpos de prova foram: comprimento inicial = 40,0 mm, largura = 4,0 mm e espessuras variadas. A velocidade do ensaio utilizada foi de 5 mm min^{-1}. Os resultados foram obtidos a partir de curvas tensão (σ) – deformação (ε) e são as médias de pelo menos 5 corpos de prova no formato de gravatas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DA MADEIRA

5.1.1 CLASSIFICAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DOS RESÍDUOS

A classificação indicou que o resíduo de madeira é composto por partículas de vários tamanhos, partindo de um pó fino e passando por partículas médias até pedaços de madeira, sendo que estas diferentes frações de resíduos de madeira obtidos foram pesadas para determinação da porcentagem (%) de retenção, sendo que se obteve 37,21 % de partículas entre 1mm e 0,710mm, 25,75% de 0,420mm, 4,18% de 0,350mm, 13,89% de 0,106mm e 5,01% de fundos. Para o preparo dos compósitos foi utilizado as partículas de madeira retidas nas malhas de 0,420 e 0,106 mm , pelo fato de serem estas as partículas em maior proporção.

5.1.2 TAMANHO MÉDIO DAS FIBRAS

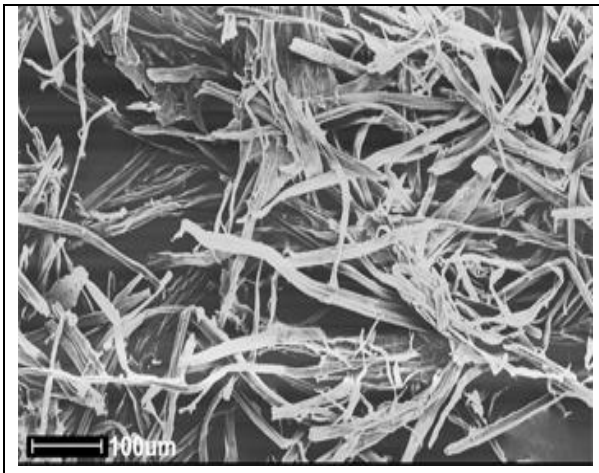
De acordo com a Tabela 2, podemos observar que o tamanho médio das fibras diminui conforme a modificação química realizada. Isto ocorre devido a extração de substancias da superfície das fibras, tais como, graxas, ceras, parte da hemicelulose e lignina.

Tabela 2. Tamanho médio das fibras e desvio padrão

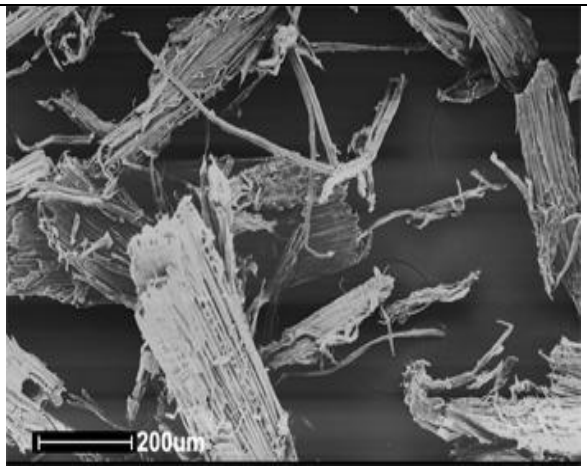
Madeira modificada	*Tamanho médio (cm)*	*Desvio*
Madeira lavada	0,24	±0,08
Madeira Macerada	0,20	±0,07
Madeira Macerada Mercerizada	0,13	±0,05
Madeira Mercerizada Macerada Mercerizada	0,11	±0,04

5.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Por meio das micrografias visualizadas na Figura 9 podemos observar que o processo de maceração dos resíduos de madeira com agitação (Figura 9.a) mostrou-se mais eficiente, pois houve melhora no aspecto das fibras, uma maior desagregação, isto é, houve um aumento da área efetiva das fibra em comparação ao processo de maceração sem agitação (Figura 9.b), onde as fibras ficaram agrupadas.



a)



b)

Figura 9 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura da madeira macerada para o processo (a) com agitação e (b) sem agitação.

5.1.4 Análise de FTIR–PAS dos Resíduos de Madeira sem e com Modificações Químicas

A técnica de FTIR-PAS, Figura 10, possibilitou a caracterização da superfície da madeira . Comparando os espectros de FTIR para os resíduos de madeira não tratada (Figura 10.a), com os espectros dos resíduos de madeira quimicamente modificadas (Figura 10.b, 10.c, 10.d), pode-se observar que houve modificação na superfície da madeira macerada (Figura 10.d). Pode-se visualizar, afinamento na banda em 3341cm^{-1} referente a deformação das hidroxilas livres. O mesmo comportamento pode ser observado para o conjunto de bandas na região de 1000-1045 cm^{-1} que é devido aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemicelulose ou C-O-C da celulose e hemicelulose [68]. Pode-se observar a presença da banda em torno de 1650 cm^{-1} característica da presença de carbonila (C=O) conjugada.

Quando comparamos o espectro FTIR da madeira sem modificação (Figura 10. a) com as outras modificações (Figura 10.b, 10.c, 10.d), podemos verificar que o processo envolvendo somente a maceração expõe com maior eficiência grupos hidroxilas.

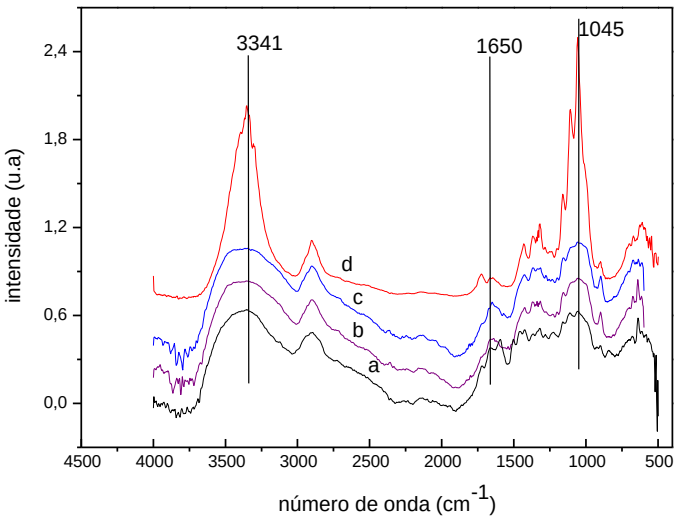


Figura 10 - Espectro de FTIR: (a)madeira sem tratamento, (b) madeira macerada mercerizada, (c) madeira mercerizada macerada mercerizada (d) madeira macerada.

5.1.5 ANALISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS DE MADEIRA QUIMICAMENTE MODIFICADAS

Nas Figuras 11 e 12, estão representados respectivamente as curvas de TGA e derivada da TGA, DTG das amostras modificadas e não modificadas de resíduos de madeira. Podemos verificar que as amostras apresentaram perfis semelhantes, com apenas um estágio de degradação entre 250ºC a 360ºC, relacionado à degradação da lignina, hemicelulose e celulose [69].

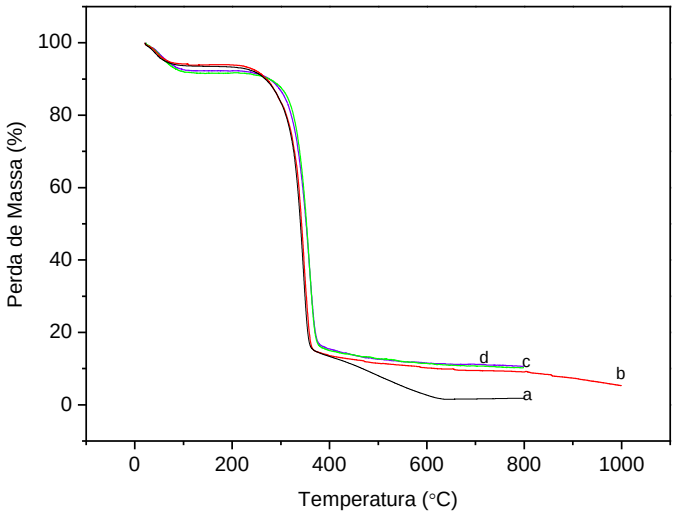


Figura 11 - TGA das amostras: (a) madeira sem modificação (b) madeira macerada (c) madeira macerada mercerizada (d) madeira mercerizada, macerada, mercerizada

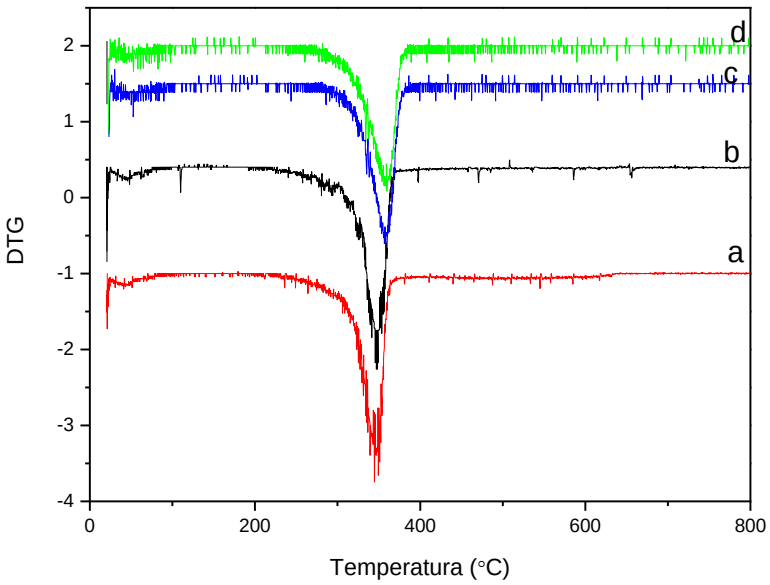


Figura 12 - DTG das amostras: (a) madeira sem modificação, (b) madeira macerada, (c) madeira macerada mercerizada, (d) madeira mercerizada, macerada, mercerizada.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS POLIOIS

5.2.1 ÍNDICE DE HIDROXILA E CARBOXILA DE PDG E POLIOL COMERCIAL

O índice de hidroxila do poliol comercial (PEG 4000) foi de 28 mgKOH por grama do poliol e do PDG foi 119,75 mgKOH por grama de poliol. O valor do índice de hidroxila do PDG e relativamente alto em comparação ao poliol comercial, sendo que este valor pode ser justificado pela baixa massa molar do PDG. Os poliois comerciais apresentam menores índices de hidroxila por apresentarem cadeias bem maiores o que diminui, em mg de amostra, o numero de hidroxila [70]. O índice de carboxila do poliol comercial foi de 2,32 mgKOH e do PDG foi de 4,605 mgKOH, estes valores indicam que as cadeias têm terminação COOH, sendo que estes grupamentos também podem reagir com o TDI .

Por meio de cálculos teóricos, (equação 06), usando os valores dos índices de hidroxila e de carboxila é possível estimar o valor da massa molar numérica dos oligômeros, sendo que a massa molecular média do PDG calculada foi de 902,45 g/mol e do PEG comercial 3700 g/mol.

$$Mn = \frac{2 \times 56{,}11 \times 1000}{I_{OH} + I_{COOH}} \qquad \text{Eq. 06}$$

onde:

Mn = massa molar média numérica, g/mol

I_{OH} = índice de hidroxila em mg KOH/g

I_{COOH} = índice de acidez em mg KOH/g

56,11= massa molar do hidróxido de potássio

1000 = fator de correção para mg.

5.2.2 TERMOGRAMA DO PDG

Através do termograma dos produtos da despolimerização do PET (Figura 13), pode-se verificar que além do pico correspondente à fusão do monômero BHET, em aproximadamente 110ºC, pode-se observar a presença de picos de fusão de dímeros em 151ºC e trímeros em 210ºC [65].

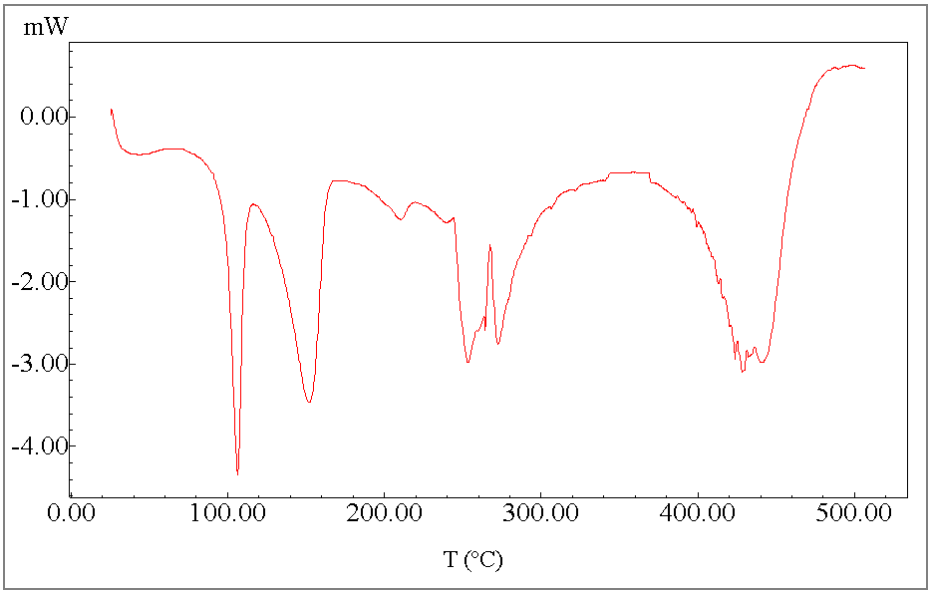


Figura 13 - Termograma dos produtos da despolimerização glicolitíca do PET.

Na região 253ºC temos um pico atribuído à fusão do PET sólido que passa através da malha de 180 µm para a fase dos produtos. Os demais picos são atribuídos à vaporização dos materiais e às impurezas contidas no material pós-consumo, pois estas ficam retidas na primeira filtração. Apesar dos valores

encontrados para os dímeros não serem iguais aos encontrados na literatura, podemos observar desvios dos picos endotérmicos quando se analisa uma mistura de produtos devido às interações existentes entre os mesmos [65].

5.3 Caracterizações das Amostras Modificadas com TDI

5.3.1 Determinação do teor de NCO

Os valores de teor de isocianato livre, variando de 0,38 a 7,17% nas diferentes amostras de madeira macerada após a reação com TDI através das 3 metodologias descritas no item 4.2.5 podem ser visualizados na Tabela 3. Quando a modificação foi realizada na presença de solvente como descrito no item 4.2.5, método (a), o teor de isocianato encontrado foi de 6,38%, na presença somente de TDI método (b), o teor de isocianato encontrado foi de 7,17% e na presença de solvente e catalisador método (c), o teor de isocianato foi de 1,41%.

Tabela 3. Valores de % NCO obtidos por titulação.

TDI (mL)	***Madeira macerada reagida com TDI, na presença de solvente***	***Madeira macerada reagida somente com TDI***	***Madeira macerada reagida com TDI, na presença de solvente e catalisador***
1,50	0,38%	0,93%	4,55%
1,74	6,38%	7,17%	1,41%
2,0	0,80%	6,49%	1,99%

5.3.2 FTIR-PAS DA CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA COM ISOCIANATO

Nas Figuras 14(a, b, c e d), são mostrados os espectros das amostras de madeira macerada após a reação com TDI. Podemos verificar que todas as amostras apresentam a banda de estiramento atribuída a NCO livre entre 2273-2286 cm^{-1}. Também podemos verificar a presença da banda de estiramento de carbonila entre 1726-1739 cm^{-1} que juntamente com estiramento N-H, que corresponde a N-H ligados, em 3314-3347 cm^{-1} caracteriza formação de uretano. A Figura 12.d representa os espectros das amostras de madeira após reação com 1,74 mL de TDI. Pode-se verificar que para a amostra modificada com TDI na presença solvente e para amostra modificada somente com TDI, as bandas atribuídas a NCO livre apresentam aproximadamente a mesma intensidade. No caso do uso de catalisador ocorreu uma diminuição na banda atribuída a NCO livre. Estes dados estão em concordância com os dados de titulação apresentados na Tabela 3.

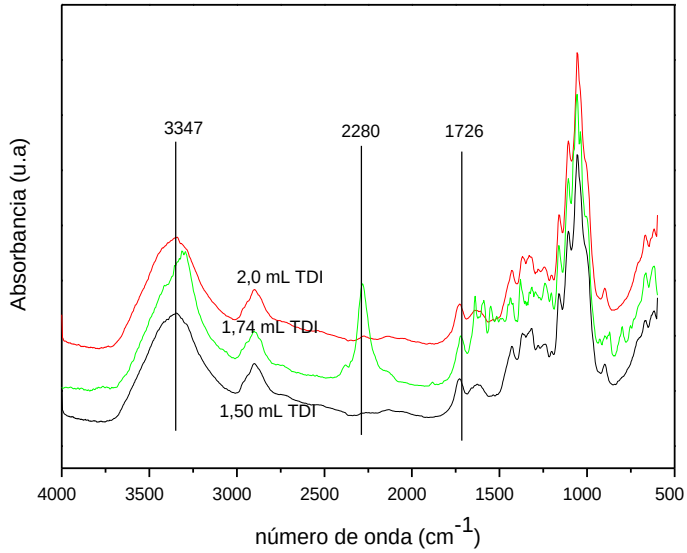
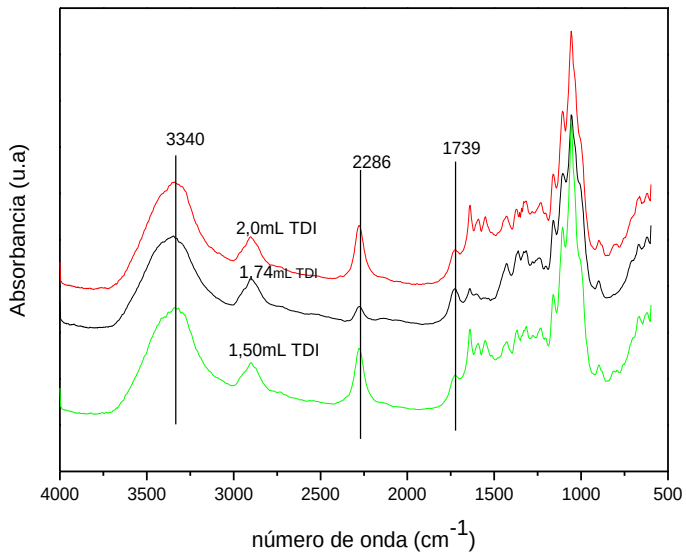


Figura 14. a) Espectros de FTIR da madeira macerada modificada com TDI na presença de solvente.



14. b) Espectros de FTIR da madeira macerada modificada com TDI na presença de solvente e catalisador.

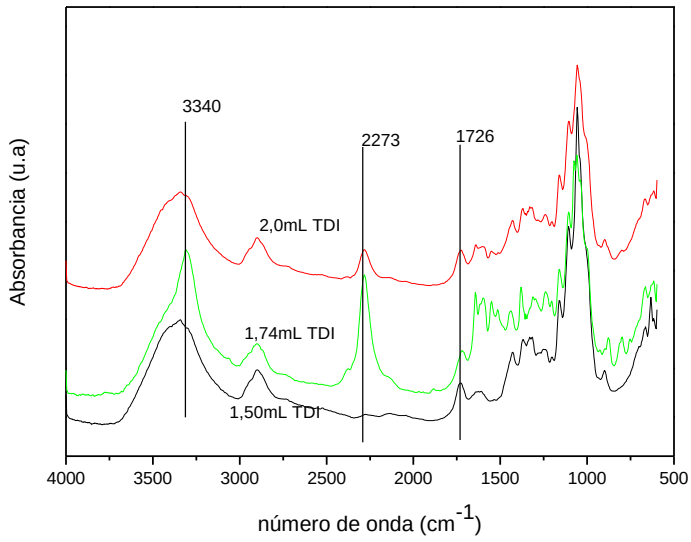


Figura 14. c) Espectros de FTIR da madeira macerada modificada somente com TDI.

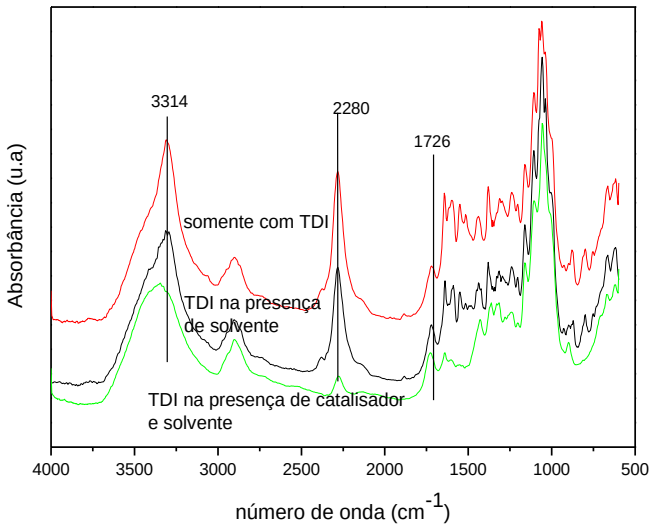


Figura 14. d) Espectros de FTIR da madeira macerada modificada com 1,74 mL de TDI na presença de solvente, somente com TDI e na presença de solvente e catalisador.

A metodologia (a) na presença de solvente com 1,74 mL de TDI foi escolhida por apresentar um teor de NCO livre elevado e devido ao sistema reacional ser mais

reprodutível que o sistema reacional da metodologia (b), somente com TDI, que também apresenta teor de NCO livre elevado.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Na Figura 15, podemos observar que os aspectos do poliuretano e dos compósitos obtidos são uniformes. À medida que se aumenta a concentração de madeira nos compósitos há uma diminuição na transparência do material. O PU 25 ficou totalmente opaco com o aspecto esbranquiçado.

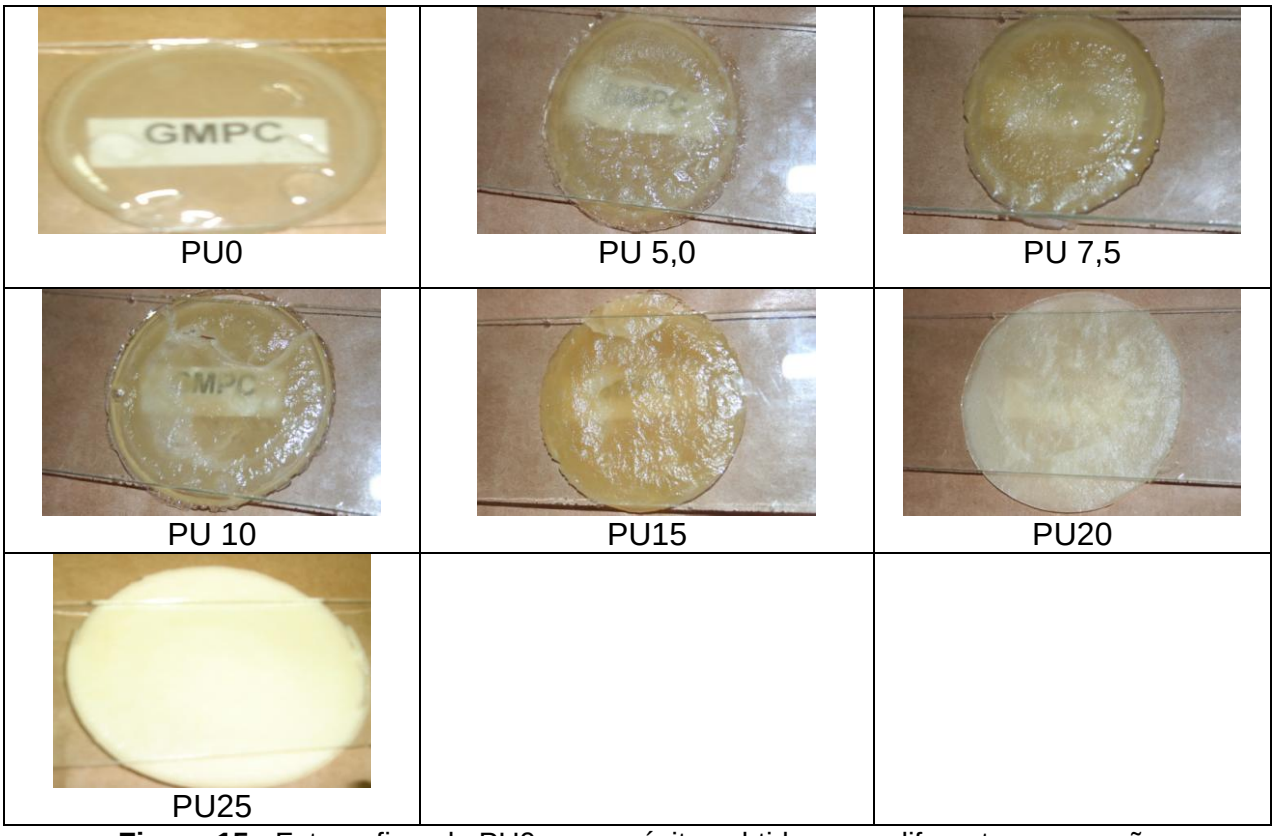


Figura 15 - Fotografias do PU0 e compósitos obtidos com diferentes proporções de madeira

5.4.1 FTIR-PAS dos Compósitos Obtidos em Diferentes Proporções de Resíduos de Madeira Macerada

Na análise de FTIR Figura 16 verifica-se que com o aumento da quantidade de madeira presente no compósito ocorre a diminuição da banda em 2273 cm^{-1} que é atribuída à estiramento do grupo isocianato (NCO) livre, pode-se verificar um alargamento na banda em 3319 cm^{-1}, caracterizando um aumento dos grupos N-H ligados, que associado com a banda em 1720 cm^{-1}, estiramento de C=O caracteriza a formação de ligação uretano.

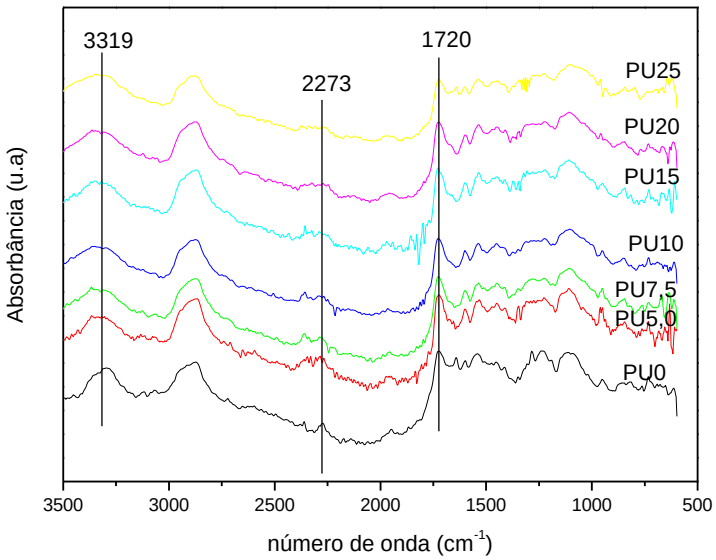


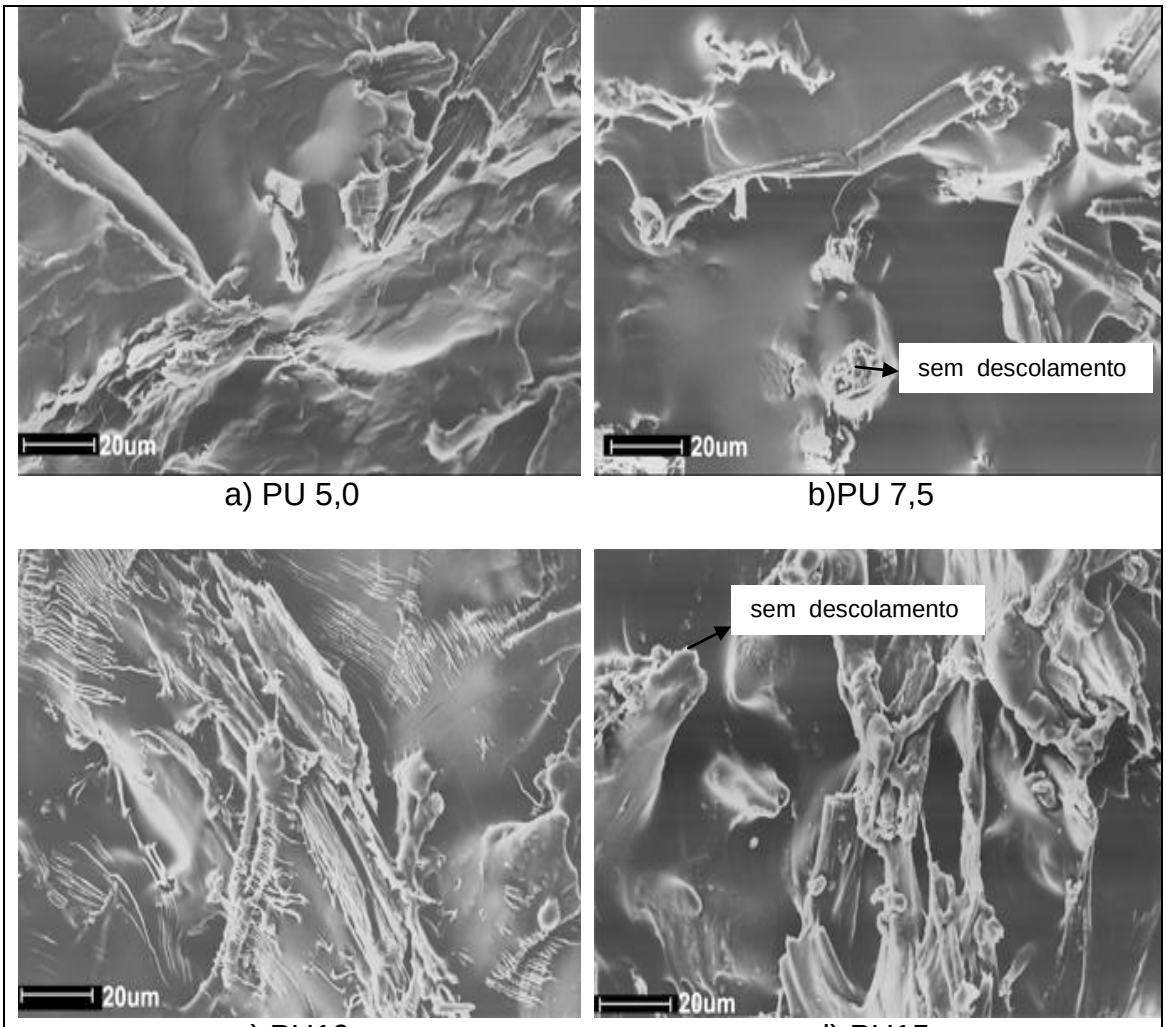
Figura 16 - FTIR dos compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

Podemos concluir que com o aumento da quantidade de madeira no compósito há uma diminuição da banda em 2273 cm^{-1}, atribuída à presença do

grupamento N=C=O livre, esta diminuição pode ser atribuída a formação de ligação entre o grupo N=C=O com os grupos hidroxilas presentes na superfície da madeira.

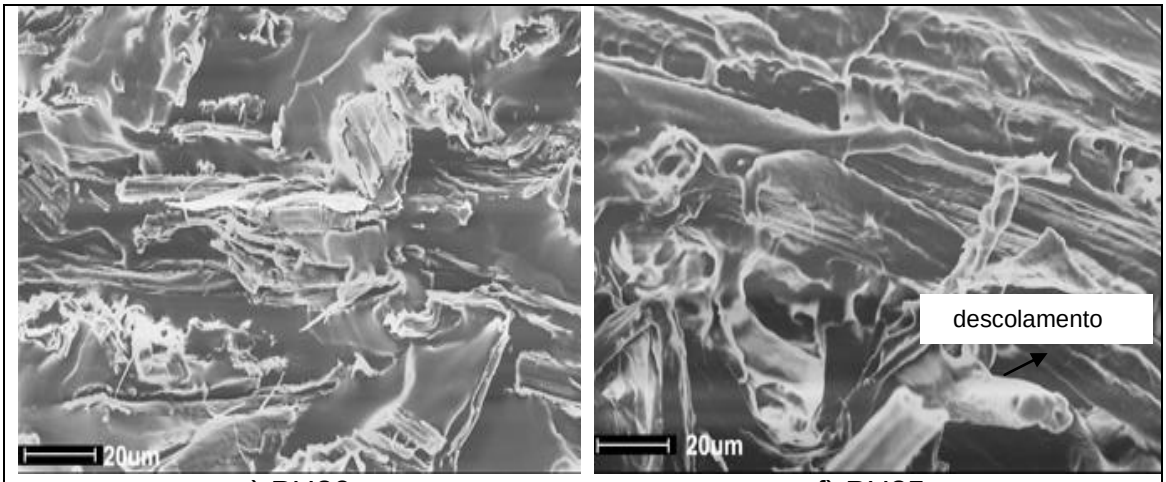
5.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS

As micrografias, obtidas por MEV, das superfícies dos compósitos poliuretano/madeira, fraturados em nitrogênio líquido, contendo diferentes proporções de madeira, estão apresentadas na Figura 17.



a) PU 5,0 b)PU 7,5

c) PU10 d) PU15



e) PU20 f) PU25

Figura 17 - Micrografias da superfície criofraturadas dos compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

Para todas as proporções de madeira pode-se observar a presença de domínios composto pelas fibras dispersas na matriz polimérica de poliuretano. Observa-se também que ocorre a fratura das fibras sem que haja o descolamento da matriz, indicando adesão entre as fases polímero-fibra, que provavelmente é devido à reação dos grupos isocianato do TDI com os grupos hidroxilas da superfície das fibras de madeira.

5.4.3 ANALISE MECÂNICA

A Tabela 4 apresenta as propriedades mecânicas para o poliuretano puro(PU0) e para os compósitos com 7,5, 10, 15, 20 e 25 % de madeira. A deformação na ruptura decresce e o módulo de elasticidade aumenta com o aumento da quantidade madeira no compósito. O módulo de elasticidade apresenta um valor máximo de 21,2 MPa para o compósito PU10. O valor da tensão máxima encontrado para os compósitos é ligeiramente superior ao do PU0, também

apresentado um valor máximo para o PU10. Estes comportamentos também estão ilustrados na Figura 18.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas do Poliuretano e de compósitos de PU-madeira

Amostra	Deformação ruptura (%)	Tensão máxima (MPa)	Módulo elasticidade (MPa)
PU0	281,2 ± 42,8	2,09 ± 0,14	7,6 ± 2,6
PU7,5	178,0 ± 39,1	1,95 ± 0,47	2,4 ± 0,2
PU10	289,1± 80,9	3,74 ± 0,29	21,2 ± 9,7
PU15	156,1± 49,6	2,86 ± 0,52	12,9 ± 4,2
PU20	116,0 ± 11,6	4,87 ± 1,17	11,5 ± 10,9
PU25	64,8 ± 27,9	2,62 ± 1,18	7,4 ± 3,5

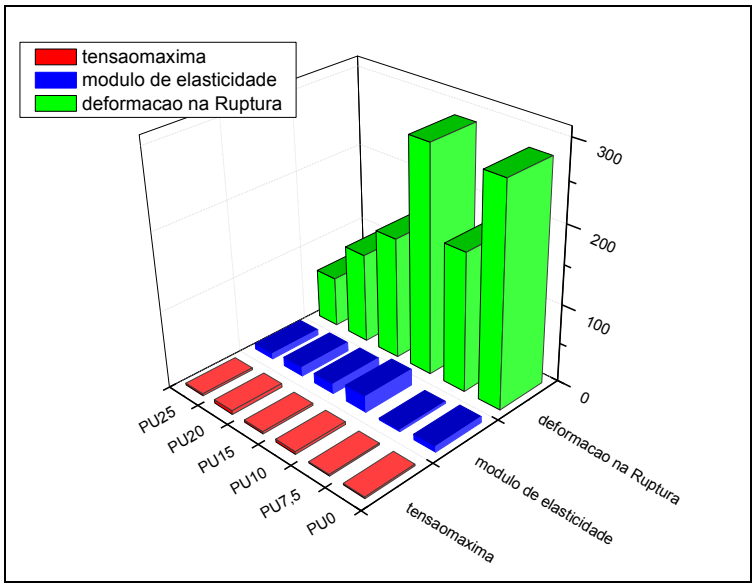
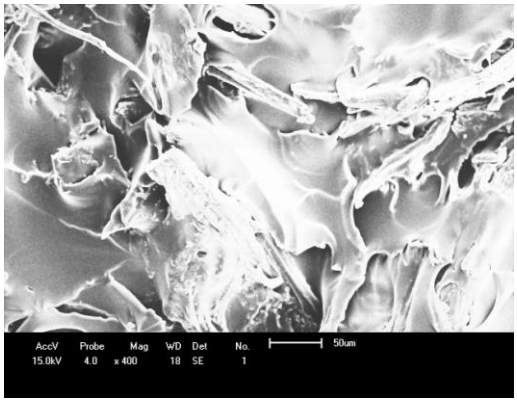


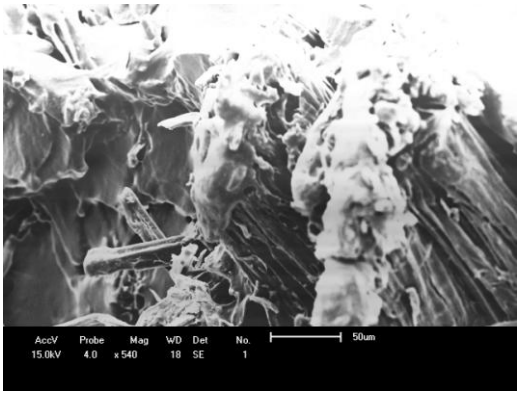
Figura 18 – Propriedades mecânicas do Poliuretano e de compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

O aumento da tensão máxima e do módulo de elasticidade está de acordo com a análise das micrografias de MEV (item 5.4.2), onde se pode observar a adesão entre as fases PU-madeira. A adesão entre as fases também pode ser observada nas micrografias de MEV das superfícies fraturadas das amostras no ensaio mecânico, apresentadas na Figura 19.

PU7,5



PU10



PU25

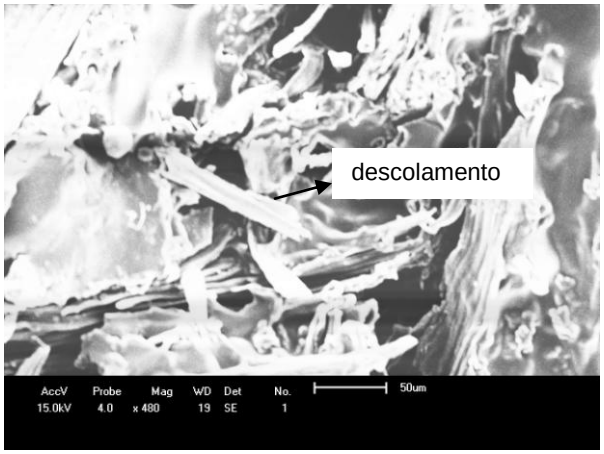


Figura 19 – Micrografias de MEV da superfície da fratura das amostras de compósitos após o ensaio mecânico.

A Figura 20 ilustra o comportamento do PU0 e dos compósitos no ensaio de tração. Pode-se observar que o comportamento da curva de tensão deformação para o PU0 e para os compósitos PU7,5, PU10, PU15 e PU20 são típicos de material dúctil. Nestas amostras não se observou empescoçamento, mas o comprimento após o ensaio de tração é superior ao comprimento inicial das amostras. A curva obtida para o compósito PU25 é mais semelhante à de material frágil, observando que o comprimento final das amostras são iguais ao comprimento inicial. Nesta composição o módulo de elasticidade é inferior ao valor encontrado para as outras composições, indicando que existe uma menor interação entre as fases presentes.

A interface desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas dos materiais compósitos. É através da interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fase dispersa. Para composições onde a quantidade de madeira é pequena a transferência de carga da matriz polimérica para a fase dispersa é mais efetiva, aumentando o modulo de elasticidade e a tensão máxima com relação ao

PU0. Para a composição de 25% de madeira a transferência de carga é menos efetiva, pois a interação entre as fases é menor.

Considerando que a interação entre as fases e a transferência de carga se deve a reação dos grupos NCO do TDI com os grupos OH presentes na superfície da madeira, pode-se inferir que nesta composição a quantidade de TDI não é suficiente para reagir com toda a madeira presente no meio. Desta forma a interação entre as fases é menos efetiva.

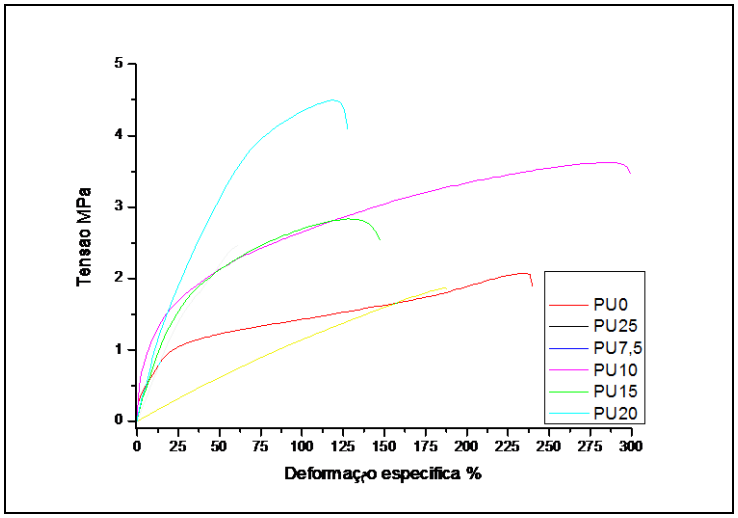


Figura 20 - Curvas Tensão – deformação para o PU e os compósitos PU-madeira.

5.4.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (XDR)

A análise de difração de Raios – X dos compósitos está apresentada na Figura 21 Pode-se observar que as amostras com menor quantidade de madeira apresentam padrão de difração amorfo. Com o aumento da quantidade de madeira observa-se a presença de dois picos de difração.

Os picos em 2Θ = 15,5^{o} e 23,3^{o} correspondem aos planos de difração 101 e 002 da celulose.

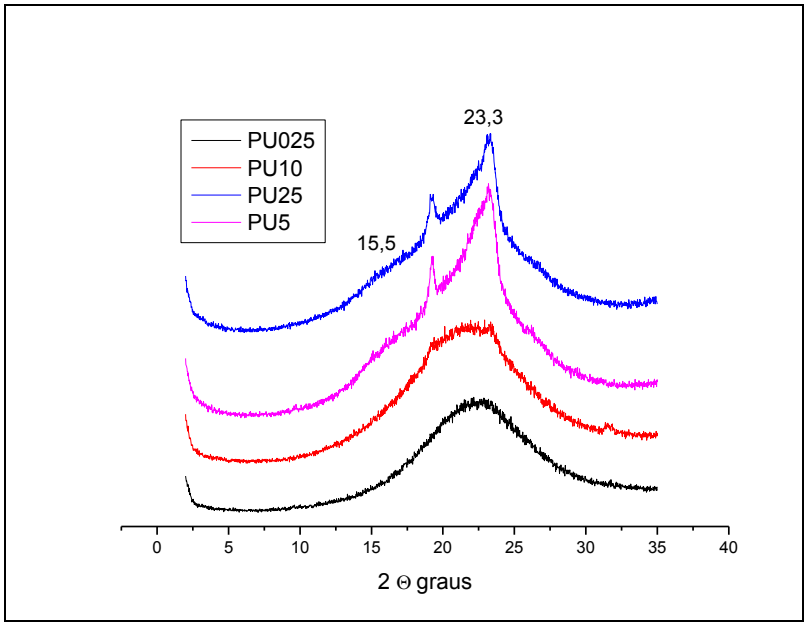


Figura 21 - Difratogramas de raios – X dos compósitos PU-madeira.

5.4.5 ANÁLISE TÉRMICA

(a) Análise Termogravimétrica (TGA-DTG)

Na Figura 22, temos as curvas de TGA dos diferentes compósitos e visando determinar as temperaturas de inicio, fim e máximas de decomposição das amostras, permitindo caracterizar cada estágio de degradação das amostras foram obtidas as curvas de DTG que são apresentados na Figura 23 Observa-se que houve sobreposição das curvas, sendo que todos os compósitos apresentaram estabilidade até 250ºC, faixa na qual ocorreu o primeiro estágio de degradação, entre 250ºC a 300ºC correspondendo à degradação da ligação uretana e da

celulose, com perda de massa de 10%. O segundo estágio de degradação ocorreu entre 360ºC e 420ºC correspondendo à degradação dos segmentos flexíveis dos poliois.

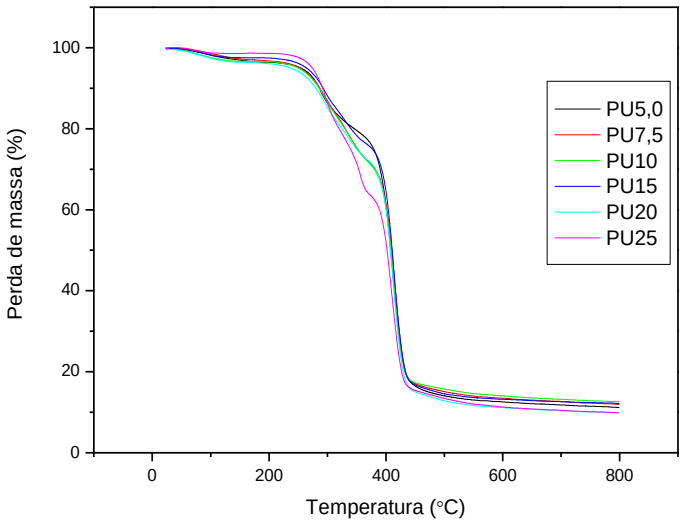


Figura 22 - Curvas de TGA para os compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

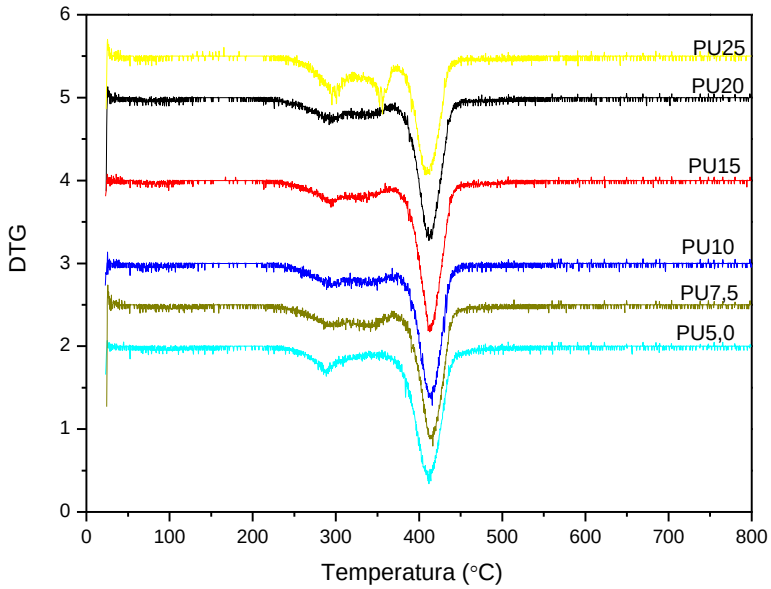


Figura 23- Curvas de DTG para os compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

Na Tabela 5, podemos observar que a temperatura máxima de perda de massa (Tmax), referente ao primeiro estágio de degradação, apresentado na curva de DTG, Figura 21, aumenta com o aumento da quantidade de madeira presente no compósito, indicando maior estabilidade do material.

Tabela 5. Valores de temperatura inicial (T_0) e temperatura máxima (T_{max}.) de degradação obtidos por DTG para os compósitos obtidos.

COMPOSITOS	1º ESTÁGIO	2º ESTÁGIO
PU 5,0	250-285	360-415
PU7,5	250-290	371-414
PU10	250-296	371-412
PU15	250-296	371-416
PU20	250-299	371-418
PU25	250-299	371-420

(B) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Pode-se verificar no termograma dos diferentes compósitos obtidos (Figura 24), um pico entre 285°C – 295ºC que é atribuído a degradação da ligação uretana e celulose, também apresenta um pico entre 380ºC – 415ºC que é referente a degradação dos segmentos flexíveis dos polióis. Estes picos correspondem aos picos das curvas de TGA e DTG apresentado nas Figuras 22 e 23.

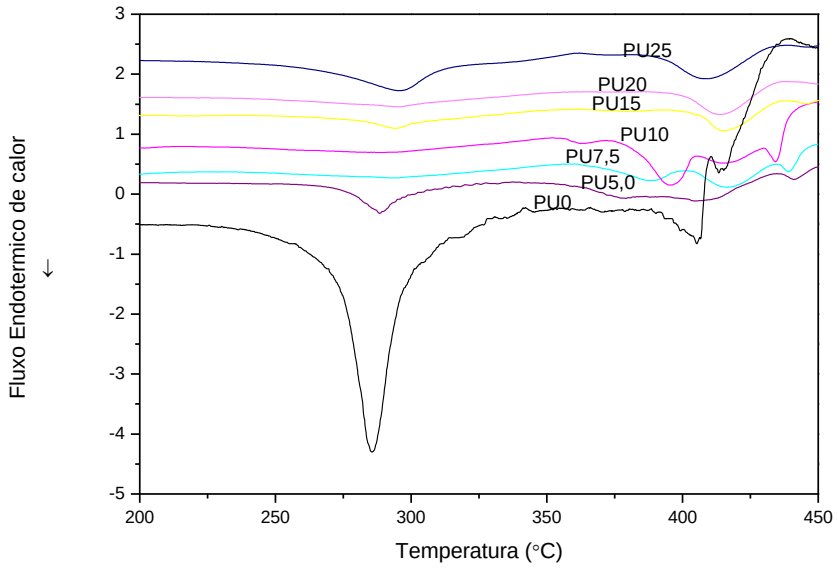


Figura 24 - Curvas de DSC para os compósitos PU-madeira com diferentes proporções de madeira.

6. CONCLUSÃO

O processo de maceração possibilitou a exposição dos grupamentos OH, como podemos verificar na análise de FTIR, aumentando assim a adesão resina fibra. Através da analise de TG e DTG, podemos verificar perfis semelhantes com apenas um estagio de degradação relacionado a degradação da lignina, hemicelulose e celulose.

Podemos verificar através das análises de FTIR dos compósitos, que com o aumento da quantidade de madeira presente nos compósitos, ocorreu um aumento dos grupos N-H ligados e juntamente com a banda de absorção em 1720cm^{-1} evidenciam a formação de poliuretana.

As micrografias dos compósitos obtidos mostraram que ocorre a fratura das fibras sem que haja descolamento da matriz para os PU0, PU5,0 PU7,5, PU10, PU15 e PU20, indicando adesão entre as fases polímero-fibra, que pode ser devido à reação dos grupos isocianato do TDI com os grupos hidroxilas da superfície das fibras de madeira.

A modificação da madeira macerada com TDI mostrou banda característica de presença de NCO livre em 2280 cm^{-1} e a banda de estiramento da carbonila em 1726 cm^{-1} que juntamente com a banda de estiramento N-H ligados em 3314 cm^{-1} caracteriza formação de uretano.

As análises de TG e DSC mostraram os picos referentes a degradação da ligação uretana e também degradação da celulose presente nos resíduos de madeira. Os compósitos apresentaram estabilidade térmica superior à das resinas sem madeira.

Através da análise mecânica observou-se que a deformação na ruptura decresce e o modulo de elasticidade aumenta com o aumento da quantidade de madeira. O modulo de elasticidade e a tensão máxima alcançaram um máximo para o PU10 em relação ao PU0.

O aumento da tensão máxima e no módulo de elasticidade está de acordo com a análise das micrografias de MEV, onde se pode observar a adesão entre as fases PU-madeira. A adesão entre as fases também pode ser observada nas micrografias de MEV das superfícies fraturadas das amostras no ensaio mecânico.

Através da análise de difração de Raio-X dos compósitos pode-se observar que os compósitos com menor quantidade de madeira apresentaram padrão de difração amorfo e com o aumento da quantidade de madeira observa-se a presença de dois picos de difração que correspondem aos planos de difração 101 0 002 da celulose.

Podemos verificar que de todos os compósitos preparados o que obteve melhores propriedades foi a composição PU10.

Podemos concluir que a utilização de resíduos de madeira e poliol obtido da reciclagem química do PET na produção de compósitos com resina poliuretana é uma alternativa de grande viabilidade, resultando em um material que constitui uma opção na preservação do meio ambiente.

O poliol obtido da reciclagem de garrafas PET é uma alternativa viável na produção de poliuretanos.

7. PROXIMAS ETAPAS

1. Testes para aumentar a quantidade de poliol obtido da reciclagem química do PET na preparação de compósitos.

2. Buscar uma aplicação para os compósitos obtidos.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FAVARO, L. F.; Preparação e Caracterização Química, Morfológica e de Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polietileno Pós Consumo com Fibras de Sisal com Casca de Arroz. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Maringá, Março 2007.

2. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Gestão de Resíduos Sólidos na Amazônia. A metodologia e os Resultados de sua Aplicação**. Ministério do Meio Ambiente. 2005.

3. MILAGRES, G. E.; VITAL, R. B.; LUCIA, D. M. R.; PIMENTA, S. A.; Compósitos de Partículas de madeira de Eucalyptus grandis, Polipropielno e Polietileno de Alta e Baixa Densidades. **Revista Árvore**, Viçosa - Minas Gerais, v.30, p.463-470, 2006.

4. CASSILHA, C. A.; PODLASCK, L. C.; CASAGRANDRE, Jr. F. E.; MENGATTO, F. N.; SILVA, C. M.; **Indústria Moveleira e resíduos Sólidos: Considerações Para o Equilíbrio Ambiental**. CEFET - Curitiba – Pr. 2005.

5. Abimovel – **Associação Brasileira das Indústrias do Mobiliário**, site http://www.abimovel.com.br/, acessado em 20/06/2008.

6. NASCIMENTO, S. M; DUTRA, R.I.JP.; NUMAZAWA, S.; Resíduos de Industria Madereira: Caracterização, Conseqüências sobre o Meio Ambiente e Opções de Uso; **Holos Environmet**; v.6 n.1, p.8, 2006.

7. YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A.; Utilização da Serragem na Produção de Compósitos Plástico-madeira. **Revista Floresta**, 34, 59-66, Curitiba - Pr. Jan/Abr 2004.

8. ZANIN, M.; DISIDERÁ, C.; LOGAREZZ,I A.; CORREA, C.A.; *"Sistematização da extensão do uso de resíduos de serrarias e potencialidade de aplicação",in*: **Anais**

do ENTAC-2002 - IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Foz do Iguaçu, PR. 7 a 9 maio de 2002.

9. PASSEROTTI, G. F. A.; CAMPOS, C. I; NASCIMENTO, M. F. ; LAHR, F. A. R.; Caracterização e produção de painel particulado (mdp) de *Eucalyptus* sp utilizando adesivo poliuretano. In: **18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Porto de Galinhas, PE, 24 a 28 de novembro de 2008. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/202-079.doc> Acesso em: 12.04.2009.

10. MALONEY, T. M.; **Modern particleboard & dry process fiberboard manufacturing**. Updated Edition. San Francisco: Miller Freeman Inc; p 681. 1993.

11. GORNI, A. A.; Aproveitamento de plástico pós-consumo na forma de combustível para alto-fornos e coqueiras. **Revista Plástico Industrial**, 84-100. Janeiro 2006

12. AGNELLI, J. M. Reciclagem de Polímeros. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, 9-18, Out./Dez., 1996.

13. ABIPET – **Associação Brasileira da Reciclagem de PET**, site: http://www.abipet.org.br/oqepet.php, acessado no dia 14/05/2009.

14. YIHUA, C.A.; STEPHEN, L.; BAHMAN, N. C.; MOE, C. C.; JIE, T.; *Fabrication and Interfacial Modification of Wood/recycled Plastic Composite* Materials. **Composites**: Part A39, 655-661, outubro 2007.

15. FORLIN, J.F.; FARIA, F.A.J.; Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, ano 12, vol. 001, P. 1-10, São Carlos, Brasil, 2002.

16. Reciclagem de PET no Brasil, site http://www.ambientebrasil.com.br, acessado no dia 30/09/2009.

17.CEMPRE - **Compromisso Empresarial para a Reciclagem**, site: http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_pet.php, acessado 29/09/2009.

18. CASTRO, R.N.E.; Reciclagem Quimica de Poli(Tereftalato de Etileno) Utilizando Etanol em Condições Supercríticas, **Dissertação Mestrado** – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

19. MELLO, D., SANCHEZ, F. A. L. ; SANTANA, R. M. C.; AMICO, S. C. A.; *Estudo da Inclusão de Pet Reciclado como Carga de Reforço em Espumas Flexíveis de Poliuretana*; **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro de 2006.

20. MANO, E. B.; **Polímeros como Materiais de Engenharia**, Editora Edgard Blucher Ltda- 2ª edição, 2000.

21. ASSIS, R.; Adesivos Poliuretanicos derivados de PET reciclado síntese, caracterização e aplicação.**Dissertação de Mestrado** – UNICAMP- Campinas, 2004.

22. ASSIS, R.; FELISBETI, M. I.;. A Glicólise do Poli(tereftalato de etileno) com diferentes glicóis. **17º CBECIMat** - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Novembro de 2006.

23. HILLIG, E.; Viabilidade Técnica de Produção de Compósitos de Polietileno (HDPE) Reforçados com Resíduos de Madeira e Derivados das Indústrias Moveleiras. **Tese doutorado**. Curitiba-Pr. Universidade Federal do Paraná. 2006.

24. MARINHO, D. R. J.; **Macromoléculas e Polímeros**; Editora Manole Ltda; Barueri , SP, 2005.

25. ABMACO - **Associação Brasileira de Materiais Compósitos**, http://www.abmaco.org.br/, acessado em 13/05/2009.

26. HEE-SOO, K.; SUMIN, K.; HYUN, J.K.; HAN, S. Y.; Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content, **Thermochimica**, v.451, p. 181-188, 2006.

27. SRINIVASA, D. T.; FINEGAN, J.; GIBSON, R.F.; Mechanics of mechanically fastened joints in polymer–matrix composite structures – A review. **Composites Science and Technology**, 69 , 301-329, 2009.

28. MACIEL, A.S.; Chapas de partículas aglomeradas de madeira de *Pinus elliottii* ou *Eucalyptus grandis* em mistura com poliestireno e polietileno tereftalato. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

29. CORREA, C.A.; CARLA N. P.; FONSECA, S. N.; RAZZINO, C. A.; HAGE, Jr**.;** Compósitos Termoplásticos com Madeira, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 3, p. 154-165, 2003 .

30. SILVA, R.V.; AQUINO, E.M.F.; RODRIGUES, L.P.S; BARROS, A.R.F.; Desenvolvimento de um compósito laminado híbrido com fibras natural e sintética. **Revista da Matéria**, *2008.*

31. ELEOTÉRIO, J. R.; Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina. **Dissertação de Mestrado**. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2000.

32. BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J.; Composites reinforced with cellulose based fibres. **Prog. Polym. Sci**. 24, p. 221–274. 1999.

33. COLOM, X.; CARRASCOB, F.; PAGE, P.; CANAVATEA, J.; Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites; **Composites Science and Technology** 63. 161–169. 2003.

34. ROWEL, M. R.; Chemical modification of wood: A short review. Wood Material Science and Engineering, **Forest Products**; 1: 29 /33; 2006

35. MARINELLI, A. L.; Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

36.RIBEIRO, C. A.; MATHIESEN, A. J.; Estudo de um Compósito de Serragem e Poliuretano para Confecção de Dormentes Ferroviários. **Anais do 10º Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira** – São Pedro – SP. 2006.

37. REDIGHIERI, K. I.; COSTA, D. A.; Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 1, p. 5-11, 2008.

38. MAYA, J.J.; RAJESH,D.A.; Recent in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites. **Polymer Composites**. p. 187-207. 2008.

39. CALLISTER, Jr.; WILLIAM, D.; **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

40. HERRERA, P.J; FRANCO, A.; VALADEZ, G.; A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites**: Part B 36. 597–608. 2005.

41. AZIZ, S. H.; ANSELL, M.; CLARKE, S. J.; PANTENY, S. R.; Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**, 65, p.525-535, 2005.

42. CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I.; Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fiber before and after alkali treatments. **Composites:** Part A, v. 37, p. 423–429, 2006.

43**.** ALMEIDA, D.M. L**.** *Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica*, Senai- IPT, v.1, 2ª ed., São Paulo, p. 559, 1988

44. KLOCK U.; MUNIZ G. .I. B.; HERNANDEZ J. A.; ANDRADE A.S.; Química da Madeira. Apostila. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

45. HERNANDEZ, J. A.; Lignina Organosolv de E*ucalyptus* D*unnii Maiden*, Alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira.**Dissertação de Doutorado** – Universidade Federal do Paraná – Curitiba – 2007.

46. XIAO B.; SUN X.F.; SUN R.; Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rive straw. **Polymer Degradation and Stability**. 74. p. 307-319. 2001.

47. GOMES, F. F. D.; SILVA, M. R. J.; BIANCHI, L.M.; TRUGILHO, F. P.; Estabilidade dimensional da madeira acetilada de *Eucalipto grandis Hill ex. Maiden*. **Scientia Forestalis**. n.70. p. 125-130, abril de 2006.

48. BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO, P. D.; A Utilização de Perácidos na Deslignificação e no Branqueamento de Polpas Celulósicas**.** ***Quim. Nova****,* Vol. 24, No. 6, 819-829, 2001.

49. SIQUEIRA, D. L. J.; SILVA, F. L. L.; Branqueamento de Polpa Kraft de Eucalipto - O Papel do Peróxido de Hidrogênio. **Peróxidos do Brasil Ltda** – São Paulo – SP

50. VILAR, W.D.; **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**; 2ª Ed., Vilar Consultoria Técnica Ltda. RJ. 1991.

51. SILVA, S. A. M.; - Chapa de média densidade (MDF) fabricada com poliuretana mono-componente derivada de óleo de mamona – caracterização por método destrutivo e por ultra-som - **Tese Doutorado** - Campinas Novembro de 2003

52. ABIQUIM – **Associação Brasileira da Industria Química**, site: www.**abiquim.org.br**/sassmaq/*, acessado em 25/03/2009.*

53 KRÓL, P.; Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers. **Progress in materials science**, v. 52, p. 915-1015, 2007.

54. DELPECH, M.C.; Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersão aquosa**. Tese de Doutorado** – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.1999.

55. PASZUN, D.; SPYCHAJ, T.; Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.36, n.4, p.1373-1383, 1997.

56. SCHWANTES, D.; MANCINI, S.D.; ZANIN, M.; G**licólise de filtros de PET - 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil 15 a 19 de Novembro de 2006.

57. PATEL, M.R.; PATEL, J.V.; SINHA V.K.; Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. **Polymer Degradition and stability** , p. 111-115. 2005

58. WESOŁOWSKI, J.; GRZEBIENIAK, K.; Glycolysis of PET Waste and the Use of Glycolysis Products in the Synthesis of Degradable Co-polyesters **FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe** .v12 . p. 19-22. 2004

59. LIMA, V.; Estudo de Catalisadores Organometálicos na Síntese de Poliuretanos– **Dissertação do Mestrado**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul-Porto Alegre – fevereiro 2007.

60. RYAN, P. W.; Urethane elastomers based on hydroxyl terminated polybutadienes. Journal of Elastomers and Plastics, Vol. 3, No. 1, 57-71, 1971.

61. RODRIGUES, E. M. J.; Preparação de poliuretana a base de óleo de mamona. **Tese de doutorado**. Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal –RN , dezembro 2005.

62. AGNELLI, J. A. M.; Síntese e Propriedades de Poliuretanos obtidos a partir do Polibutadieno Líquido Hidroxilado e seus Derivados Hidrogenados.**Tese de Doutorado**. Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1983.

63. ALVES, T.L.; Novas Formulações para a síntese de dispersão aquosa de poliuretanos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2002.

64. American Society for Testing and Materials D2572-80.

65. VIANA, M. E.; Estudo Cinético da Despolimerização de PET pós-consumo por Glicólise Heterogênea, **Dissertação Mestrado em Química** - UEM - Universidade Estadual de Maringá, 2009.

66. American Society for Testing and Materials D2849 Method A.

67 BRUM, S.S.; Caracterização e Modificação Química de Resíduos Sólidos do Beneficiamento do Café para Novos Materiais**. Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Lavras. Lavras Minas Gerais. 2007.

68. American Society for Testing and Materials D882.

69. MOTHÉ, G.C.; ARAUJO, R. C.; Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros Ciência e Tecnologia**. Vol. 14 . nº 4. São Carlos. 2004.

70. ZECK, S. E. C.; Utilização de Espumas Uretânicas no Tratamento de Óleo Mineral Isolante Contaminado com PCB. **Dissertação de Mestrado**. Curitiba, 2004.