

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciência Exatas

Departamento de Química

Mercês Coelho da Silva

**Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de
Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose**

**Belo Horizonte
2008**

**UFMG 747
T 309**

Mercês Coelho da Silva

**Contribuição ao Estudo de Compósitos de Espuma Rígida de
Poliuretana Reforçada com Resíduo de Celulose**

Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências - Química.

**Belo Horizonte
2008**

Silva, Mercês Coelho da

Contribuição ao estudo de compósitos de espuma rígida de poliuretana reforçada com resíduos de celulose./
Mercês Coelho da Silva. 2008.

138 f.: il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva

Orientador: Mohamed Naceur Belgacem

Co-Orientador: Didier Chaussy

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia

1.Físico-Química - Teses 3.Fibras vegetais - Teses
3.Poliuretana- Teses 4.Resíduo industrial - Teses
5.Biodegradação - Teses I.Silva, Glaura Goulart,
Orientadora II.Título.

CDU 043



Esta tese foi desenvolvida em co-tutela através de um acordo assinado entre a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e o Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG)-França.

As atividades experimentais foram realizadas no laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFMG sob a orientação da Doutora Glaura Goulart Silva e no laboratório LGP2 (Laboratoire Génie des Procédés Papetiers) da École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble (EFPG) sob a orientação dos Doutores Mohamed Naceur Belgacem e Didier Chaussy.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a **DEUS** por tornar possíveis as conquistas
de nossas vidas

ao meu pai, minha mãe, irmãos e irmã pelo apoio incondicional em todos
os momentos e decisões tomadas
em minha vida

- ❖ À minha orientadora Prof. Dra. Glaura Goulart Silva, pela orientação, pela oportunidade e incentivo ao doutorado sanduíche em Grenoble, e, sobretudo por contribuir com o meu crescimento profissional.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Mohamed Naceur Belgacem por me receber na EFPG e me acolher em seu laboratório, pelo apoio, incentivo e por contribuir com o meu crescimento profissional.
- ❖ Ao meu co-orientador Prof. Dr. Didier Chaussy pelo apoio e incentivo, pela sua gentileza e paciência com a minha desenvoltura com a língua francesa e importante contribuição com o meu crescimento profissional.
- ❖ Ao Prof. Dr. Jacques Rieumont Briones pela importante contribuição neste trabalho e pelo apoio durante a fase do exame de qualificação.
- ❖ Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas para o Doutorado e Doutorado Sanduíche, respectivamente.
- ❖ À Ester Melo pela dedicação durante a elaboração do acordo de co-tutela.
- ❖ À Prof. Dra. Clotilde Otília Barbosa de Miranda Pinto pela realização das análises de Difração de Raios X, discussões e esclarecimentos sobre dúvidas relacionadas ao trabalho e, sobretudo pelo incentivo nos momentos de desânimo.
- ❖ Aos profissionais do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, Ana e Garcia, pela disponibilidade e atenção.
- ❖ Ao Prof. Dr. Jorge Luiz Colodette e Onel Reis pela colaboração com a análise de carboidratos e lignina.
- ❖ À Dra. Marie-Christine BROCHIER-SALON, pela colaboração com a análise de RMN.
- ❖ À Prof. Dra. Jacqueline Aparecida Takahashi, pela colaboração com o ensaio de biodegradação.
- ❖ Carinhosamente a todos os amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos: Rodrigo, Hállen, Aline, Ruan, César, Raquel, Marco Túlio, Vinícius e Felipe. Agradeço a amizade, o incentivo e a contribuição que eu recebi de cada um de vocês. Só terei boas lembranças do tempo em que convivi com todos vocês.
- ❖ Carinhosamente também agradeço aos amigos Patrícia Santiago, Patterson, João Paulo, António Carlos, Cristina, Marcelo, Ronald, Gabriel, Juliana Sales, Carolina e Alexandre. Obrigada pela amizade e incentivos.

- ❖ Aos alunos do laboratório de Biotecnologia e Bioensaios (LaBB): Lucas, Leonardo e Gabriela pela colaboração com o teste de biodegradação.
- ❖ A todos os funcionários do Departamento de Química por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável e produtivo.
- ❖ Carinhosamente agradeço a todos os colegas e amigos (brasileiros, portugueses, franceses, etc) da EFPG pela recepção e contribuição dada a este trabalho. Em especial agradeço aos meus saudosos amigos: Gilberto Freitas, pela sua presença e incentivo na minha “fase negra” em Grenoble, pela contribuição e importante ajuda com a parte burocrática após o meu retorno ao laboratório de origem e Carolina Cateto pela importante amizade, apoio e contribuição.
- ❖ A todos os funcionários da EFPG que contribuíram com este trabalho. Em especial à Marie-Christine BROCHIER-SALON, Nadège REVERDY-BRUAS, Raphael PASSAS e Chu Ly BLIAMAY.
- ❖ Carinhosamente também agradeço a todos os familiares e agregados: avós, tios, primos, cunhados, sobrinho e amiga Alexandra Braga. Todos muito presentes em minha vida nos momentos de alegria, mas que não faltaram quando precisei de vocês em outros momentos. Por isso, meus caros, mesmo que indiretamente, vocês também contribuíram para o fechamento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de um resíduo industrial cedido pela empresa Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA). A CENIBRA produz polpa de celulose branqueada a partir da madeira de *Eucalyptus grandis* pelo processo Kraft. O resíduo estudado constitui uma fonte alternativa de material fibroso, apresenta coloração marrom e impurezas não fibrosas, como por exemplo, pequenos pedaços de madeira e carvão. Este resíduo foi denominado Resíduo da Depuração de Celulose (RDC) como referência à etapa do processo industrial em que é produzido. Aplicou-se a mercerização como um tratamento de superfície para a amostra RDC. O resíduo industrial não tratado e o mercerizado foram caracterizados segundo a sua composição química, estrutura e propriedade térmica através das análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Termogravimetria (TG), respectivamente. Determinou-se também as suas propriedades morfológicas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e MorFi. O MorFi é um aparelho que permite a obtenção de imagens ópticas de fibras dispersas em água para a obtenção de dados, tais como o tamanho e diâmetro médio da fibra. A resistência mecânica da amostra RDC antes e após a mercerização foi estudada através de ensaios mecânicos de tração universal e Zero Span. Uma vez que a amostra RDC tem fibras curtas com tamanho e diâmetro médios determinados como sendo 0,80 mm e 20,6 μm , respectivamente, confeccionou-se folhas de papel com a polpa RDC para este estudo.

Visando a valorização do resíduo industrial como recurso renovável, preparou-se compósitos de espuma rígida de poliuretano e amostras RDC não mercerizada e mercerizada como cargas. A matriz polimérica foi baseada no 4,4' - metileno difenil diisocianato polimérico e num poliálcool poliéter preparado a partir de sorbitol e óxido de propileno. A influência do teor de fibra na estrutura e propriedades térmica, mecânica, morfológica e

condutividade térmica das espumas foi investigada por FTIR, TG, resistência à compressão, MEV e pelo método do prato quente, respectivamente. Estudou-se também a influência da fibra de celulose na biodegradabilidade das espumas colocando uma suspensão de fungos conhecidos em contato com a superfície da amostra. Acompanhou-se a evolução do ensaio de biodegradação do material em função do tempo (30 e 60 dias).

Os resultados obtidos mostraram que o resíduo RDC pode ser classificado como um resíduo fibroso de boa qualidade, podendo ser uma alternativa como matéria renovável. A introdução da fibra RDC no processamento da espuma não alterou a sua estabilidade térmica e não levou a uma perda considerável da sua resistência mecânica. Além disso, esta introdução foi favorável à propriedade de isolamento térmico do material, uma vez que as espumas compósitas com a fibra RDC não mercerizada apresentaram valores de condutividade térmica inferiores ao da espuma matriz. O estudo da biodegradação da espuma compósita, contendo 16% m/m de resíduo industrial, comparado com o estudo da biodegradação da espuma matriz, mostrou que a espuma compósita é mais susceptível à biodegradação, o que pode ser uma influência da fibra vegetal.

ABSTRACT

This work presents the study of an industrial residue donated by Nipo-Brazilian Cellulose (CENIBRA) as an alternative source of fibrous material. CENIBRA produces whitened cellulose pulp using wood from the *Eucalyptus grandis* obtained by the Kraft process. The residue samples present brown coloration and small wood and coal pieces as no fibrous materials. This residue was named Cellulose Depuration Residue (CDR) as a reference to the stage of the industrial process which produces it. Mercerization was applied to the CDR sample as a surface treatment. The non-mercerized and mercerized residues were characterized regarding their chemical composition, structure and thermal properties by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (DRX) and Thermogravimetry (TG), respectively. Scanning Electron Microscopy (SEM) and MorFi were applied to analyse morphological features. The MorFi is an equipment that collects optical images of fibers dispersed in water, allowing, for example, the determination of medium size and diameter of the fibers.. The mechanical resistance of the CDR sample was observed before and after the mercerization through traction test and Zero Span. The CDR sample has short fibers with average size and diameter of 0.80 mm and 20.6 μm , respectively. Thereafter, paper leaves with the sample fiber were prepared for the mechanical tests.

Composites of rigid polyurethane foam were prepared with the industrial residue as filler not treated or mercerized, looking to value the CDR sample as renewable material. The polymeric matrix was based on isopolymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and polyether polyol from sorbitol and oxyde propylene. The influence of the cellulose fiber concentration in the structural, thermal, mechanical, morphological properties as well as thermal conductivity of the foams was investigated by FTIR, TG, universal testing machine, SEM and the guarded hot plate device, respectively. Moreover, the influence of the cellulose

fiber in the biodegradability of the foams was investigated by placing a suspension of specific fungus in contact with the surface of the foam and following the morphologic features as a function of time (30 and 60 days).

The results showed that the industrial residue can be classified as a fibrous material of good quality, which may be used as an alternative renewable source. The CDR fiber introduction in the processing of the foam did not change thermal stability of the foam. The foam composites with no mercerized fiber presented thermal conductivity values smaller than the matrix foam. The biodegradation study of the composite foam containing 16% m/m cellulose residue compared to the matrix showed indications of susceptibility to biodegradation due to the vegetable fiber.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 1 | Reação de formação da poliuretana a partir de um diisocianato e um polioliol | 1 |
| Figura 2 | Estrutura química do 2,4 – tolueno diisocianato (TDI) e 4,4-metileno difenil diisocianato (MDI) polimérico | 1 |
| Figura 3 | Reação entre o isocianato e a água | 2 |
| Figura 4 | Reação de formação de grupos de uréia, biureto, alofanatos e isocianurato a partir do grupo isocianato com os grupos: amina, uréia, uretanos e com o próprio grupo isocianato | 4 |
| Figura 5 | Reação entre grupos isocianatos formando o grupo carbodiimida e entre o grupo isocianato e o grupo carboimida formando o grupo uretonimina | 5 |
| Figura 6 | Representação da estrutura da celulose | 9 |
| Figura 7 | Representação das células unitárias para a celulose nativa (celulose I) e celulose regenerada (celulose II) | 10 |
| Figura 8 | Mercerização da fibra de celulose | 12 |
| Figura 9 | Resíduo da Depuração de Celulose - RDC | 23 |
| Figura 10 | Estrutura química dos catalisadores DMCHA e NIAX A1 | 24 |
| Figura 11 | Representação esquemática do aparelho MorFi | 34 |
| Figura 12 | Aparelho para a confecção de amostras de folha de papel | 36 |
| Figura 13 | Aparelho Zero Span PULMAVC TS 100 | 37 |
| Figura 14 | Preparo da matriz ERPU através do sistema de dois componentes | 41 |
| Figura 15 | Preparo do compósito ERPU/RDC através do sistema de dois componentes | 42 |
| Figura 16 | Representação do corpo de prova usado no teste de tração | 44 |
| Figura 17 | Esquema da montagem usada para a determinação da condutividade térmica | 45 |
| Figura 18 | Estrutura geral para um polioliol poliéter preparado com sorbitol e óxido de propileno e/ou etileno. | 47 |
| Figura 19 | Espectro na região do infravermelho entre 4000-500 cm^{-1} para o Polioliol Lupranol [®] 3323 | 48 |
| Figura 20 | Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz do polioliol poliéter Lupranol [®] 3323 em acetona | 50 |
| Figura 21 | Espectro de RMN de ^{13}C a 400 MHz do polioliol poliéter Lupranol [®] 3323 utilizando a acetona deuterada como solvente | 52 |

| | | |
|------------------|---|----|
| Figura 22 | Espectro na região do infravermelho entre 4000-500 cm^{-1} para o Isocianato IsoMDIP 92140 | 53 |
| Figura 23 | Estrutura química do MDI difuncional e do MDI trifuncional | 54 |
| Figura 24 | Relação entre a proporção de carbono alifático e carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato e a relação entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos do IsoMDIP 92140 | 55 |
| Figura 25 | Espectro de RMN de ^{13}C e RMN de ^{13}C DEPT a 400 MHz do isocianato IsoMDIP em DMSO | 56 |
| Figura 26 | Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz para o Isocianato IsoMDIP em DMSO | 57 |
| Figura 27 | Espectros na região do infravermelho entre 4000-400 cm^{-1} para as amostras CEAL e RDC | 67 |
| Figura 28 | Difratograma de DRX das amostras CEAL e RDC | 70 |
| Figura 29 | Curva TG e DTG em atmosfera oxidante para as amostra CEAL e RDC | 73 |
| Figura 30 | Micrografias obtidas por MEV das amostras PC e RDC | 75 |
| Figura 31 | Módulo e Força na ruptura das fibras PC, RDC e RDCd | 77 |
| Figura 32 | Índice Zero-Span e LRO das fibras PC, RDC e RDCd | 77 |
| Figura 33 | Espectros na região do infravermelho entre 4000-2000 cm^{-1} para as amostras RDC, RDC1,RDC5 e RDC10 | 82 |
| Figura 34 | Espectros na região do infravermelho entre 2000-400 cm^{-1} para as amostras RDC, RDC1,RDC5 e RDC10 | 82 |
| Figura 35 | Difratograma de Raios X para a amostra RDC e RDC1 | 85 |
| Figura 36 | Difratograma de Raios X para a amostra RDC5 e RDC10 | 86 |
| Figura 37 | Curva TG e DTG em atmosfera oxidante para as amostras RDC, RDC1, RDC5 e RDC10 | 89 |
| Figura 38 | Módulo e força na ruptura da fibra RDC desagregada e não mercerizada e e das fibras mercerizadas e desagregadas RDC1d, RDC5d e RDC10d | 92 |
| Figura 39 | LRO e Índice Zero-Span da fibra da fibra RDC não mercerizada e desagregada e das fibras mercerizadas e desagregadas RDC1, RDC5 e RDC10 | 92 |
| Figura 40 | Espectro na região do infravermelho entre 4000 e 1800 cm^{-1} para a espuma matriz e espumas compósitas ERPU1, ERPU3,ERPU4, ERPU8, ERPU12 e ERPU16. | 97 |

| | | |
|------------------|--|-----|
| Figura 41 | Espectro na região do infravermelho entre 1800 e 400 cm^{-1} para a espuma matriz e espumas compósitas ERPU1, ERPU3, ERPU4, ERPU8, ERPU12 e ERPU16. | 98 |
| Figura 42 | Curva TG em atmosfera oxidante para a espuma matriz e espumas compósitas | 100 |
| Figura 43 | Curva DTG em atmosfera oxidante para a espuma matriz e espumas compósitas | 101 |
| Figura 44 | Micrografias obtidas por MEV da espuma rígida de poliuretana | 104 |
| Figura 45 | Micrografias obtidas por MEV das espumas compósitas ERPU1, ERPU3, ERPU4, ERPU8, ERPU12, ERPU16 | 105 |
| Figura 46 | Micrografias obtidas por MEV da região de fratura da espuma compósita ERPU16 | 107 |
| Figura 47 | Módulo em compressão e tensão à 10% de compressão em função do teor de fibras RDC para a espuma matriz e espumas compósitas. | 109 |
| Figura 48 | Módulo em tração e resistência à tração em função do teor de fibras RDC para a espuma matriz e espumas compósitas | 110 |
| Figura 49 | Módulo elástico experimental e teórico para as espumas compósitas em função do teor de fibras RDC | 115 |
| Figura 50 | Condutividade térmica e densidade das espumas em relação a adição de fibra RDC | 116 |
| Figura 51 | Condutividade térmica e diâmetro médio das células das espumas em relação a adição de fibra RDC | 117 |
| Figura 52 | Imagens ópticas da espuma matriz após 30 dias do teste de biodegradação com o fungo LAB10, LAB15, LAB22, LAB24 e LAB27. | 122 |
| Figura 53 | Imagens ópticas da espuma ERPU16 após 30 dias do teste de biodegradação com os fungos LAB24 e LAB27 | 123 |
| Figura 54 | Imagens ópticas da espuma ERPU16 após 30 dias do teste de biodegradação com os fungos LAB10, LAB15 e LAB22. | 124 |
| Figura 55 | Micrografias obtidas por MEV da espuma ERPU16 após 30 dias do teste de biodegradação com os fungos LAB10, LAB22, LAB24 e LAB27. | 124 |
| Figura 56 | Imagens ópticas da espuma ERPU16 após 60 dias do teste de biodegradação com os fungos LAB24 e LAB27. | 126 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Tabela 1 | Dados físico-químicos dos reagentes usados no preparo da espuma rígida de poliuretana e seus respectivos números CAS. | 24 |
| Tabela 2 | Nomenclatura da amostra RDC após a mercerização | 39 |
| Tabela 3 | Dados para a determinação da massa dos reagentes usados no preparo da ERPU. | 41 |
| Tabela 4 | Deslocamentos químicos observados nos espectro de RMN de ^1H do polioliol Lupranol® 3323 e as respectivas tentativa de atribuição | 49 |
| Tabela 5 | Principais deslocamentos químicos observados no espectro de RMN de ^{13}C DEPT do polioliol Lupranol® 3323 de carbonos do grupo metil, metileno e metino | 51 |
| Tabela 6 | Número de carbono alifático (C_{al}), carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato ($\text{C}_{\text{ar e NCO}}$), hidrogênios alifáticos (H_{al}) e hidrogênios aromáticos (H_{ar}) do ISOMDIP 92140 e as proporções esperadas entre os tipos de carbonos e hidrogênios considerando as estruturas químicas do MDI di e trifuncional. | 54 |
| Tabela 7 | Teor de carboidratos e de lignina quantificados na amostra RDC. | 64 |
| Tabela 8 | Teor de holocelulose, alfa-celulose, viscosidade SCAN, grau de polimerização e massa molar das amostras RDC e PC | 65 |
| Tabela 9 | Teores dos elementos químicos presentes nas cinzas da amostra RDC | 65 |
| Tabela 10 | Valores em 2θ graus referentes as intensidades máxima das linhas de difração características da celulose I e da celulose II e os planos cristalinos correspondentes segundo a literatura. Valores obtidos com radiação $K\alpha$ do Cu: 1,54 Å | 68 |
| Tabela 11 | Características morfológicas das fibras RDC e PC obtidas por MorFi. | 75 |
| Tabela 12 | Teor de umidade, holocelulose, alfa celulose e valores da viscosidade SCAN, grau de polimerização e massa molar das amostras RDC, RDC1, RDC5 e RDC10. | 81 |
| Tabela 13 | Valores em 2θ graus referentes as intensidades máxima das linhas de difração das amostras RDC, RDC1, RDC5 e RDC10 e as respectivas | 87 |

| | | |
|------------------|---|-----|
| | tentativas de atribuição | |
| Tabela 14 | Grau de cristalinidade (GC) da amostra RDC antes e após a mercerização | 87 |
| Tabela 15 | Temperatura de máxima razão de degradação para as amostras RDC, RD1 e RDC 5 e RDC10 comparadas a amostra RDC. | 88 |
| Tabela 16 | Comparação entre as características morfológicas da amostra RDC com as amostras RDC1, RDC5 e RDC10 | 90 |
| Tabela 17 | Bandas de absorção na região do infravermelho para as espumas matriz e da espuma compósita ERPU1 e as respectivas tentativas de atribuição. | 99 |
| Tabela 18 | Temperatura de máxima razão de decomposição e perda de massa para a espuma Matriz e seus compósitos. | 101 |
| Tabela 19 | Densidade aparente média da espuma Matriz e seus compósitos | 102 |
| Tabela 20 | Valores de diâmetro médio das células (sentido vertical) para a espuma matriz e seus compósitos | 104 |
| Tabela 21 | Variação da resistência mecânica por compressão e tração da espuma matriz e seus compósitos. | 110 |
| Tabela 22 | Valores do módulo do compósito fibroso (ECf), densidade do compósito sólido (ρ_{CS}), densidade experimental da espuma compósita (ρ^*), módulo teórico da espuma compósita E_{EC}^{*teo} e módulo experimental da espuma compósita (E_{EC}^{*exp}). | 113 |
| Tabela 23 | Densidade, tensão a 10% de compressão, módulo e condutividade térmica das espumas ERPURDC11, ERPURDC18 e ERPURDC16 | 120 |
| Tabela 24 | Densidade, tensão a 10% de compressão, módulo e condutividade térmica das espumas ERPU1, ERPU8 e ERPU16 | 120 |

LISTA DE ABREVIACOES

CEAL - celulose Aldrich

CED - cuproetilenodiamino

CENIBRA - Celulose Nipo Brasileira

CFC - cloro fluorcarbono

DMA - Análise Mecânico Dinâmico

DMCHA 93040 - N, N – dimetilexilamina

DMSO - dimetil sulfóxido

DP - grau de polimerização

DRX - Difracção de Raios X

DTG – Termogravimetria Diferencial

FTIR - espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

ERPU - espuma rígida de poliuretana

ERPUn (n= 1,3,4,8,12 Ou 16) - compósito da ERPU e fibra RDC sendo n o teor de fibra no compósito.

ERPURDC1n (n= 1, 8 ou 16) - compósito da ERPU e fibra RDC1 sendo n o teor de fibra no compósito.

H₁₂MDI - 4,4' - dicicloexametilmetanho diisocianato ou MDI hidrogenado

HCFCs – hidrocloro fluorcarbonos

HDI) - 4,4' - dicicloexametilmetanho diisocianato

IsoMDIP – isometilenodiisocianato polimérico

LAB10 – fungo *Syncephalastrum racemosum*

LAB15 – fungo *Curvularia senegalensis*

LAB22 – fungo *Rhizopus stolonifer*

LAB24 – fungo *Aspergillus niger* (

LAB27 – fungo *Rhizopus oryzae*

L = largura da folha de papel = 0,015 m

L_{in} – lignina insolúvel

L_{sol} – lignina solúvel

LRO = largura a ruptura em Km

Lupranol® 3323 – polil poliéter comercial

MDI - 4,4-metileno difenil diisocianato (ou metilenodiisocianato)

MEV - Microscopia Eletrônica de TG Varredura

MM – massa molar

MS – teor de umidade

NIAX A1 93400 - N,N,N',N' – tetrametil-2,2'-oxibis (etilamina)

NIAX SR-321 – surfactante a base de silicone

PC – polpa comercial

RDC - resíduo industrial de celulose

RDCd – resíduo industrial de celulose após ser desagregado em moinho de facas

RDCn (n= 1,5 ou 10) = resíduo industrial mercerizado em solução de NaOH sendo n a concentração em m/m de NaOH na solução.

RMN - ressonância magnética nuclear

TDI - 2,4 - tolueno diisocianato

TG - Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

A = área

dT/dx = gradiente de temperatura por unidade de comprimento

E^* = módulo elástico da espuma

E_{Cf} = módulo elástico do compósito fibroso

E_f = módulo elástico da fibra

E_p = módulo elástico do polímero

E_{EC}^{*teo} = módulo elástico teórico da espuma compósita

e^* = coeficiente de extinção de Rosseland

F = força

G = gramatura média da folha de papel

L = largura da folha de papel

LRO = largura a ruptura

m = massa

n = índice de refração

p = potência

q = fluxo de calor

T = temperatura

V_f = fração volumétrica de fibras

X = espessura

λ = condutividade térmica em $W/(m.K)$

λ_R = condutividade térmica radiativa em $W/(m.K)$

σ = constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8} W/m^2.K^4$)

ϕ = fração de polímeros na parede celular da espuma

ρ^* = densidade da espuma determinado experimentalmente

ρ_{CS} = densidade do compósito sólido

ρ_f = densidade da fibra

ρ_p = densidade do polímero

ΔT = diferença de temperatura

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

| | | |
|-------|--|----|
| 1.1 | Espuma Rígida de Poliuretana | 1 |
| 1.2 | Propriedades da espuma rígida de poliuretana | 5 |
| 1.2.1 | - Propriedades mecânicas | 5 |
| 1.2.2 | - Condutividade térmica da espuma rígida de poliuretana | 6 |
| 1.3 | Compósitos com fibras vegetais | 8 |
| 1.4 | Celulose | 8 |
| 1.5 | Compósitos de poliuretana e celulose. | 10 |
| 1.6 | Modificação de superfície da fibra vegetal por mercerização. | 12 |
| 1.7 | Biodegradação de poliuretanas | 13 |
| 1.8 | Referências | 16 |

| | |
|-----------------|----|
| OBJETIVO | 21 |
|-----------------|----|

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

| | | |
|-------|--|----|
| 2.1 | Materiais | 23 |
| 2.1.1 | - Fibra vegetal | 23 |
| 2.1.2 | - Reagentes para a espuma rígida de poliuretana | 24 |
| 2.2 | Caracterização dos materiais | 25 |
| 2.2.1 | - Procedimento para a caracterização da fibra vegetal | 25 |
| 2.2.2 | - Procedimento para a caracterização do polioli poliéter e isocianato | 38 |
| 2.3 | Mercerização da amostra RDC e caracterização | 38 |
| 2.4 | Preparo da espuma rígida de poliuretana e seus compósitos | 40 |
| 2.5 | Caracterização da espuma rígida de poliuretana e seus compósitos | 42 |
| 2.6 | Procedimento para o ensaio de biodegradação | 46 |
| 2.7 | Caracterização dos reagentes: polioli poliéter Lupranol® 3323 e isocianato IsoMDIP 92140 | 47 |
| 2.8 | Referências | 59 |

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.1 | Caracterização da amostra RDC | 63 |
| 3.1.1 | - Caracterização química | 63 |
| 3.1.2 | - Caracterização estrutural | 66 |
| 3.1.3 | - Caracterização térmica | 71 |
| 3.1.4 | - Caracterização morfológica | 74 |
| 3.1.5 | - Caracterização mecânica | 76 |
| 3.1.6 | - Conclusões parciais | 78 |
| 3.2 | Caracterização da amostra RDC após a mercerização | 80 |
| 3.2.1 | - Caracterização química | 80 |
| 3.2.2 | - Caracterização estrutural | 81 |
| 3.2.3 | - Caracterização térmica | 87 |
| 3.2.4 | - Caracterização morfológica | 90 |
| 3.2.5 | - Caracterização mecânica | 90 |
| 3.2.6 | - Conclusões parciais | 93 |
| 3.3 | Caracterização da espuma rígida de poliuretana e das espumas compósitas | 95 |
| 3.3.1 | Caracterização da espuma rígida de poliuretana e das espumas compósitas com a fibra RDC não mercerizada | 95 |
| 3.3.1.1 | - Caracterização estrutural | 95 |
| 3.3.1.2 | - Caracterização térmica | 100 |
| 3.3.1.3 | - Densidade | 102 |
| 3.3.1.4 | - Caracterização morfológica | 103 |
| 3.3.1.5 | - Caracterização mecânica | 108 |
| 3.3.1.6 | - Condutividade térmica | 115 |
| 3.3.2 | - Caracterização da espuma rígida de poliuretana e das espumas compósitas com a fibra RDC mercerizada | 118 |
| 3.3.3 | Biodegradação | 121 |
| 3.3.4 | Conclusões parciais | 127 |
| 3.4 | Referências | 129 |
| | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 134 |
| | PUBLICAÇÕES | 138 |

INTRODUÇÃO

Muitas tecnologias modernas requerem para a preparação de seus produtos matérias-primas proveniente de recursos petroquímicos. Porém, o uso indiscriminado desses recursos tornou-se um problema de interesse científico, social e principalmente político quando ficaram perceptíveis os impactos ambientais causados pela devastação do meio ambiente. Como uma consequência de movimentos de ambientalistas e elaboração de leis que visam preservar a biodiversidade, surgiu o conceito de desenvolvimento sustentável que propõe o uso racional e responsável dos recursos não renováveis (Albagli, 1995). A preocupação com a preservação do ecossistema deu origem a trabalhos onde a biomassa se tornou um objeto de pesquisas acadêmicas e tecnológicas, como por exemplo, o uso de fibras vegetais em materiais compósitos em substituição às fibras sintéticas (Satyanarayana et al., 1971; Savastano et al., 2000; Pervaiz e Sain, 2003; Marinelle et al., 2008).

Visando uma contribuição a este estudo, no presente trabalho, estudou-se um resíduo industrial fibroso, o qual é gerado durante a produção de polpa branqueada de celulose, visando a sua valorização como fonte alternativa de matéria fibrosa para a preparação de compósitos poliméricos. A espuma rígida de poliuretano, com propriedades de material isolante e estrutural, foi escolhida como matriz do compósito. O objetivo final deste trabalho é obter um material onde as propriedades térmicas e mecânicas da espuma matriz sejam preservadas ou melhoradas, mas que, devido às fibras de celulose, tenha um maior caráter biodegradável.

O primeiro capítulo deste manuscrito traz algumas considerações gerais e o estudo da arte de temas relacionados a este trabalho. No segundo capítulo é descrito como o trabalho foi desenvolvido experimentalmente. Os resultados experimentais e as suas

respectivas discussões são apresentados no terceiro capítulo. Ao final do manuscrito têm-se a conclusão do trabalho, alguns comentários sobre dificuldades encontradas e perspectivas e as referências sobre publicações em periódicos e congressos.

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 - Espuma Rígida de Poliuretana

Espumas de poliuretana são polímeros celulares que têm seu volume expandido através de um processo químico, pela ação de um aditivo chamado de agente de expansão, o que causa a redução da densidade do polímero de poliuretana. A espuma rígida de poliuretana (ERPU) é um polímero termorrígido, reticulado tridimensionalmente, de estrutura celular fechada e de baixa densidade (Oertel, 1994).

A síntese da resina de poliuretana, descoberta por Otto Bayer em 1937, ocorre pela reação de poliadição entre um diisocianato e um polioli difuncional, Figura 1.

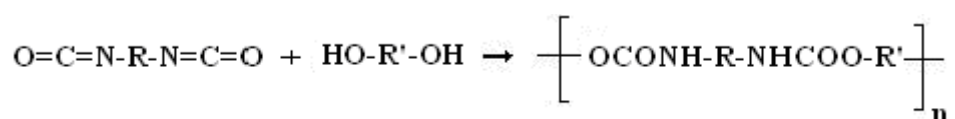


Figura 1- Reação de formação da poliuretana a partir de um diisocianato e um polioli.

As primeiras espumas rígidas de poliuretanas foram preparadas na década de 40 a partir da reação do isocianato 2,4 - tolueno diisocianato (TDI), Figura 2a, com um polioli do tipo poliéster e água como agente de expansão, a qual ao reagir com o isocianato libera CO_2 , Figura 3.

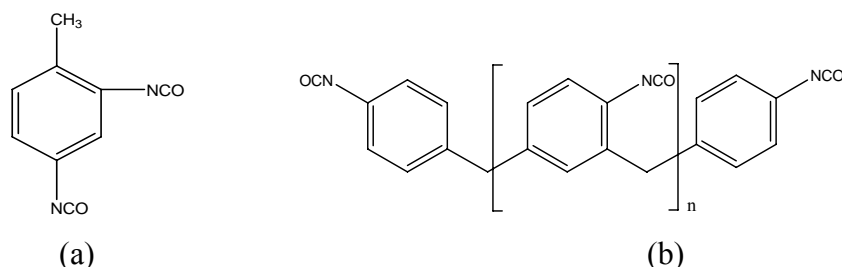


Figura 2- Estrutura química do 2,4 – tolueno diisocianato (TDI) (a) e 4,4-metileno difenil diisocianato (MDI) polimérico (b).

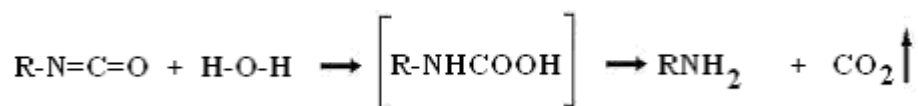


Figura 3 – Reação entre o isocianato e a água

Na década de 50, o clorofluorcarbono (CFC) foi usado em combinação com a água como agente de expansão auxiliar no preparo das ERPU. Esta combinação de agentes de expansão resultou num material rígido, com células fechadas e com uma condutividade térmica baixa, até então, não encontrada em nenhum outro material polimérico. Essa propriedade conferiu às espumas uma grande aceitação no mercado industrial como material para uso em isolamento térmico. No entanto, o avanço na produção de espumas de poliuretanas em escala industrial ocorreu na década de 60 com o desenvolvimento de novos reagentes como: o 4,4-metileno difenil diisocianato (MDI) polimérico, Figura 2b, e polióis poliéteres. Na década de 90, o uso de CFC foi contestado devido à comprovação dos seus efeitos sobre a camada de ozônio e novos agentes de expansão foram propostos, como por exemplo, os hidroclorofluorcarbonos (HCFCs), o pentano e o CO₂ (Kirk-Othmer, 1978). As propriedades físico-químicas de espumas rígidas de poliuretana, preparadas com esses agentes de expansão, ainda são objeto de estudo em muitos trabalhos (Modesti et al., 2000; Jung et al., 2001; Pielichowski et al., 2003; Seo et al., 2003; Li et al., 2008). A reticulação tridimensional e a rigidez da ERPU é uma consequência das propriedades dos reagentes empregados na sua síntese: um poliisocianato com funcionalidade entre 2,3 e 3 (número de grupos cianatos por molécula de isocianato) e um poliálcool de alta funcionalidade (número de grupos hidroxila por molécula de poliálcool) e massa molar entre 300 - 1200 g.mol⁻¹. Como já foi citado, os mais utilizados são o 4,4-metileno difenil diisocianato (MDI) polimérico e o poliálcool poliéter (Kirk-Othmer, 1978; Oertel, 1994).

Além do isocianato, do polioliol e do agente de expansão, também são empregados na síntese de uma espuma rígida de poliuretana: agente extensor de cadeia, catalisadores, surfactante e quando desejado cargas de reforço.

Como catalisadores as aminas terciárias são mais frequentemente utilizadas no preparo da espuma rígida de poliuretanas. Estas aminas não possuem impedimento estérico e são classificadas como: catalisadores de gelificação, atuando na reação entre o polioliol e o isocianato e catalisadores de expansão, os quais atuam formando quelatos com a água e deixando-a mais reativa (Woods, 1990).

Outro aditivo essencial na obtenção das espumas rígidas de poliuretana é o surfactante. Os mais empregados na síntese de ERPU são do tipo copolímero em bloco de poli(dimetil-alquilenos siloxanos). Este aditivo atua em etapas diferentes ao longo da formação da espuma e tem as seguintes propriedades: age como um emulsificante dispersando os reagentes uniformemente; aumenta a quantidade de ar introduzido durante a mistura dos reagentes; controla o tamanho das células formadas; e abaixa a tensão superficial nas paredes finas da matéria celular da poliuretana, prevenindo a difusão de gás de bolhas pequenas para bolhas maiores e a abertura de células (Kirk-Othmer, 1978; Oertel, 1994).

Pode-se utilizar também, agentes reticuladores de cadeias e cargas para aumentar a resistência mecânica da espuma, agentes anti-envelhecimento, corantes, pigmentos e retardantes de chama (Oertel, 1993).

As reações entre o isocianato e o polioliol e entre o isocianato e a água são as principais reações que ocorrem na síntese da resina de poliuretana gerando os grupos uretano, amina e CO_2 , como mostrados nas Figuras 1 e 3, mas outras reações químicas também podem acontecer, aumentando a reticulação da espuma, como pode ser visto na Figura 4. Estas reações podem gerar os grupos de uréia, biuretos, e alofanatos a partir da

reação de grupos de isocianatos livres com a amina, uréia e uretanos, respectivamente. Grupos de isocianuratos também podem ser formados a partir da trimerização do isocianato (Ionescu, 2005). A trimerização do isocianato tem uma importante aplicação no setor de espumas rígidas de poliisocianuratos, as quais apresentam boa estabilidade térmica (Oertel, 1994)

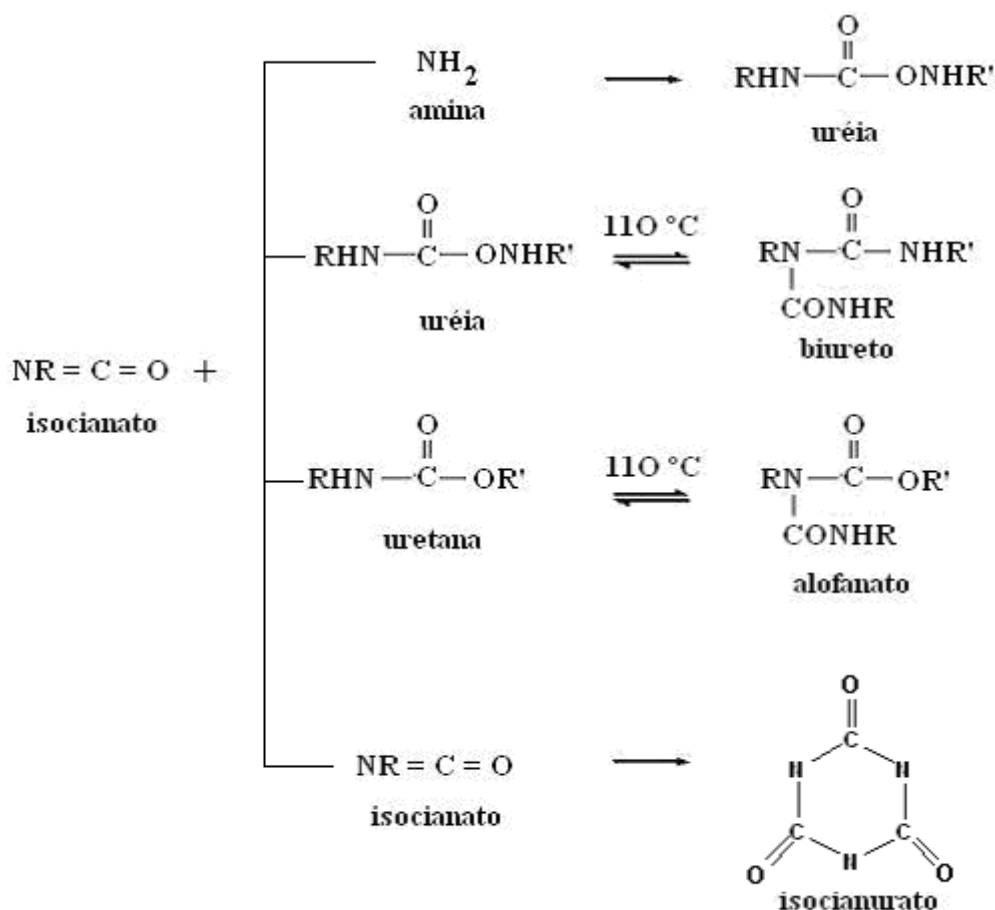


Figura 4 – Reação de formação de grupos de uréia, biureto, alofanatos e isocianurato a partir do grupo isocianato com os grupos: amina, uréia, uretanos e com o próprio grupo isocianato.

Outra importante reação que pode ocorrer entre os isocianatos leva à formação de carboimidaz e liberação de CO_2 . A carboimida também pode ser usada no preparo de poliisocianatos, a qual ao reagir com grupos isocianatos forma a uretonimina, Figura 5 (Romero et al., 2005; Hatchett et al., 2005).

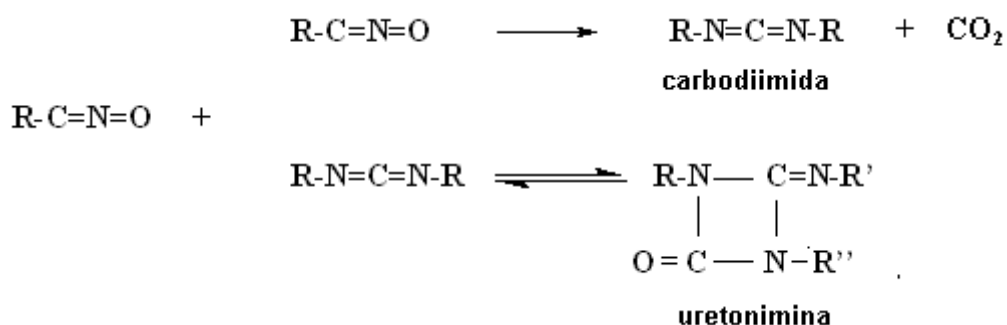


Figura 5 - Reação entre grupos isocianatos formando o grupo carbodiimida e entre o grupo isocianato e o grupo carboimida formando o grupo uretonimina.

1.2 - Propriedades da espuma rígida de poliuretana

As principais propriedades da espuma rígida de poliuretana associadas com o uso do material são a sua resistência mecânica e a condutividade térmica. Estas propriedades conferem ao poliuretana um desempenho superior em aplicações como material estrutural de baixa densidade para amortecer vibrações mecânicas devido à sua resistência à deformação e como material para isolamento térmico.

1.2.1 - Propriedades mecânicas

Poliuretanas preparadas com isocianatos e polióis polifuncionais, como é o caso das espumas rígidas de poliuretana, apresentam uma estrutura reticulada tridimensionalmente, o que confere ao material uma boa resistência mecânica. No entanto, a boa resistência mecânica da espuma rígida de poliuretana também depende de variáveis da constituição polimérica (Yakushin et al., 1999; Seo et al., 2003), como a maior ou menor presença de grupos que aumentam a reticulação do material, por exemplo, grupos uréia, biuretos e alofanatos. A resistência mecânica é influenciada pela densidade da espuma (Saint-Michel, 2006), tamanho e da isotropia das suas células (Hamkins et al., 2005).

1.2.2 - Condutividade térmica da espuma rígida de poliuretana

A condutividade térmica de um material polimérico pode ser dada pela lei de Fourier para a transferência de calor, equação 1, onde o fluxo de calor unidirecional é relacionado com o gradiente de temperatura.

$$q = - \lambda \, dT / dx \quad (1)$$

Sendo: q o fluxo de calor (W/m^2), dT/dx o gradiente de temperatura por unidade de comprimento (K/m) e λ a condutividade térmica expressa em $W / (m.K)$.

A condutividade térmica de espumas rígidas é um somatório da contribuição individual de quatro processos de transferência de calor:

- a) Transferência de calor por condução a partir da fase sólida ($\lambda_{\text{cond. sol}}$).
- b) Transferência de calor por condução a partir da fase gasosa ($\lambda_{\text{cond. gás}}$).
- c) Transferência de calor por convecção (λ_{conv}).
- d) Transferência de calor por radiação (λ_R).

Para as espumas rígidas de poliuretana, quando o diâmetro das células é menor que 1 mm, a contribuição do processo de transferência de calor por convecção para a condutividade térmica total do material pode ser desprezada (Gibson e Ashby, 2005). Desta forma, a condutividade térmica total (λ_t) da espuma é a soma da condutividade térmica que ocorre via o processo de transferência de calor por condução da fase sólida e gasosa e via o processo radiativo, equação 2.

$$\lambda_t = \lambda_{\text{cond. sol}} + \lambda_{\text{cond. gás}} + \lambda_R \quad (2)$$

No caso das ERPU de baixa densidade, a transferência de calor por condução a partir da fase sólida tem pouca influência na condutividade total do material, uma vez que, a fase sólida corresponde de 3-6% da fração volumétrica da espuma. A condutividade térmica da fase sólida de espumas rígidas de poliuretanas, preparadas a partir de diferentes formulações, foi obtida como estando entre $1,7 \cdot 10^{-3}$ a $1,8 \cdot 10^{-3}$ W/m.K para espumas que apresentaram condutividade térmica total entre $19,3 \cdot 10^{-3}$ a $20,8 \cdot 10^{-3}$ W/m.K (Bierdermann et al., 2001). Já a fase gasosa corresponde a mais de 90% da fração volumétrica da espuma, tendo portanto, uma contribuição considerável na condutividade térmica total do material.

Quanto a transferência de calor pelo processo radiativo, o qual ocorre por emissão de fótons da parte da espuma exposta a maior temperatura para a parte de menor temperatura, as propriedades da espuma, como por exemplo, a densidade e o tamanho de células devem ser consideradas por influenciarem na maior ou menor transferência de calor radiativo. A equação de difusão de Rosseland, equação 3, onde σ é a constante de Stefan-Boltzman ($5,67 \cdot 10^{-8}$ W/ m².K⁴), n o índice de refração, T a temperatura do meio, e^* o coeficiente de extinção de Rosseland e ρ_f a densidade da espuma é empregada em estudos sobre a condutividade radiativa de espumas de poliuretana (Biedermann et al., 2001). De acordo com a equação 3, o aumento da densidade da espuma pode promover a redução da condutividade térmica radiativa. Estudos têm mostrado que o aumento da densidade de espumas rígidas de poliuretanas pode reduzir o diâmetro das suas células (Tabor et al., 1997; Biedermann et al., 2001; Thirumal et al., 2008) e que a redução do diâmetro das células do material pode favorecer a atenuação da transferência de energia radiativa através da espuma, levando a um aumento do coeficiente físico e^* , o qual é vinculado à extinção da onda de transferência de calor radiativo (Wu et al., 1999).

$$\lambda_R = \frac{16\sigma n^2 T^3}{3e^* \rho_f} \quad (3)$$

1.3 - Compósitos com fibras vegetais

Compósitos são obtidos a partir da mistura física de dois ou mais materiais sendo, aquele em maior fração volumétrica, a fase contínua (matriz) e os demais componentes constituem a fase dispersa (carga). Estes materiais são combinados para formar um novo material com propriedades diferentes dos componentes puros. Compósitos podem ser obtidos por combinação de metais, cerâmicas ou polímeros.

As fibras vegetais são empregadas em compósitos podendo atuar como cargas de reforço em substituição a fibras sintéticas, como por exemplo, as fibras de vidro (Joshi et al., 2004). Esta proposta é justificada pela boa resistência mecânica, baixa massa específica e baixo custo das fibras naturais, além da sua biodegradabilidade e disponibilidade (Savastano et al., 2000; Pervaiz e Sain, 2003; Gindl et al., 2006; Yongshang, et al., 2006).

1.4 - Celulose

Dentre as fibras vegetais a celulose é o polímero natural mais abundante na natureza sendo o principal constituinte das células vegetais e que também pode ser encontrada em algas e bactérias (Sjoestrom, 1992). A celulose é um polissacarídeo de estrutura linear formada pelo monômero de β -D-glicopiranosose que se liga a um outro monômero pela ligação glicosídica β -1,4, constituindo a unidade de celobiose, Figura 6. Os grupos hidroxilas da estrutura polimérica formam ligações de hidrogênio intramoleculares, as quais são responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e ligações intermoleculares, responsáveis pela formação da fibra vegetal.

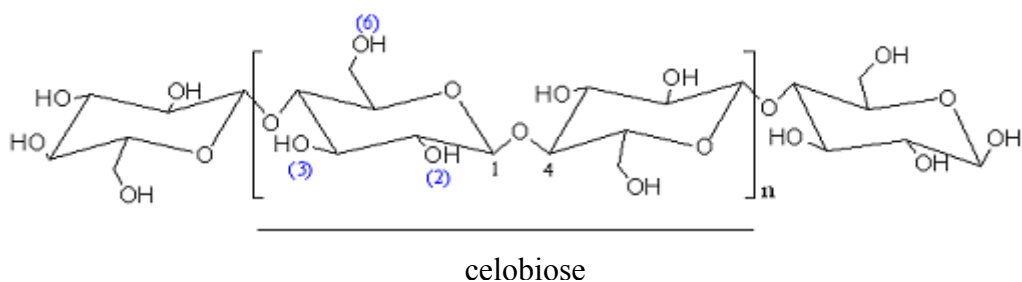


Figura 6 - Representação da estrutura da celulose.

As ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose também permitem que as mesmas se arranjam em domínios cristalinos ou amorfos, dando à cadeia polimérica de celulose um caráter semicristalino. Os estudos de difração de Raios X mostraram que a estrutura cristalina da célula unitária da fibra de celulose nativa é do tipo monoclinico, conhecida como celulose I, constituída de quatro unidades de D-glicopirranose, orientadas a 180° uma das outras, Figura 7a (Sjoestrom, 1992). Formas polimorfas da celulose com estrutura cristalina do tipo I podem ser obtidas submetendo a celulose nativa a tratamentos em meio básico, e devido a um processo de rearranjo de ligações de hidrogênio, o plano cristalino da celulose I pode sofrer uma distorção do ângulo de disposição das unidades da célula unitária, constituindo assim a sua fase cristalina polimórfica celulose II, onde as unidades formadoras da célula unitária passam a uma orientação antiparalela, Figura 7b. A celulose de estrutura cristalina I também pode ser convertida em fases polimórficas com estrutura cristalina III e IV (O'Sullivan, 1997).

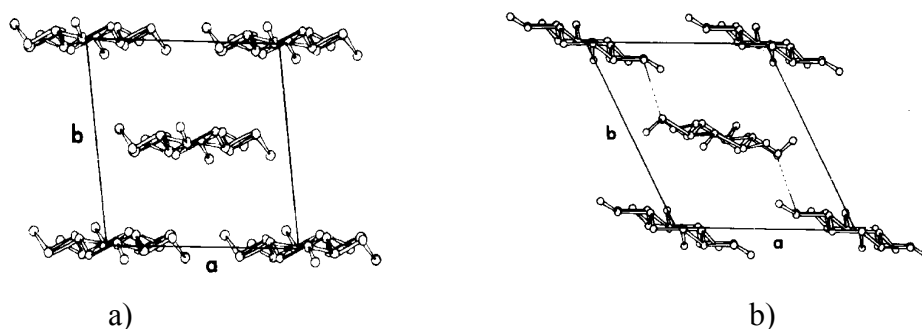


Figura 7 - Representação das células unitárias para: a) celulose nativa (celulose I) e b) celulose regenerada (celulose II). Fonte: Sjostrom, 1993.

A alta organização da estrutura cristalina da celulose e as ligações de hidrogênio conferem às fibras de celulose uma alta resistência à tração, à elongação e à solvatação, mesmo em se tratando da água como solvente polar.

1.5 - Compósitos de poliuretana e celulose.

Nos materiais compósitos a interface entre a matriz e a fase dispersa é a superfície de ligação com descontinuidade de composição, é de fundamental importância no controle das suas propriedades. Em geral, a interface é uma região essencialmente bidimensional, através da qual variam alguns parâmetros dos materiais presentes no compósito, tais como a concentração, a estrutura cristalina e a densidade.

Um dos maiores problemas quando se usa a fibra vegetal como reforço polimérico está relacionado com a alta polaridade da fibra e o seu caráter hidrofílico, que causam uma incompatibilidade da fibra vegetal com os polímeros hidrofóbicos. Esta incompatibilidade resulta num compósito com baixa adesão interfacial fibra-matriz. Esta incompatibilidade química pode ser resolvida modificando-se a superfície da fibra natural com tratamentos físicos ou químicos (George et al., 2001; Mohanty et al., 2001). Particularmente, no caso das poliuretanas e fibra vegetal, têm-se as duas fases altamente polares onde os grupos

hidroxilas da superfície da fibra natural podem atuar como um substrato para o reagente isocianato. A reação entre as hidroxilas da fibra vegetal com o isocianato promove ligações covalentes entre a matriz e a carga, dando origem a grupos uretanos, o que contribui para a obtenção de um compósito com uma boa interface fibra-matriz. Pode ocorrer também a formação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da fibra e as unidades de grupos uretanos do polímero. Rials et al. (2001) investigaram a formação de interface entre compósitos de poliuretanas com polpa de celulose, obtida pelo processo termomecânico, e com papel reciclado, os quais foram usados, sem tratamento prévio da suas superfícies como polioli em combinação com um polioli petroquímico. Ambos os compósitos evidenciaram a formação de uma boa interface fibra-matriz, segundo os resultados das análises dinâmico-mecânica e Microscopia Eletrônica de Varredura. O reforço de poliuretanas termoplásticas com fibras curtas de sisal também foi observado por Melo e Pasa (2003). Rivera-Armenta et al. (2004) usaram diferentes derivados de celulose como modificadores de espumas de poliuretanas em seu trabalho. Estes últimos autores observaram que os derivados de celulose, com menor grau de substituição, apresentaram maiores valores de temperatura de transição vítrea, devido a uma quantidade de grupos hidroxilas livres para reagir com o isocianato. Os grupos hidroxilas da celulose também foram usados como sítios ativos para o isocianato no trabalho de Johnsons e Shivkumar (2004) onde se observou o efeito como reforço mecânico das fibras para a matriz de espuma de poliuretana.

1.6 - Modificação de superfície da fibra vegetal por mercerização.

A mercerização pode ser considerada como um tratamento alcalino de superfície simples e eficaz para ativação das hidroxilas da fibra vegetal.

A fibra vegetal pode ser considerada como um material compósito, constituído de fibras de celulose, além de lignina e poliose como materiais não celulósicos de preenchimento da região interfibrilar. Graxas e cera também podem fazer parte da constituição da fibra, sendo encontradas na sua superfície. Ao submeter-se a fibra a um tratamento alcalino pode-se remover o material não celulósico da superfície da fibra e certa quantidade de lignina e poliose da região interfibrilar, Figura 8. A remoção desse material não celulósico faz com que as cadeias de celulose se reorientem no sentido da sua alongação, resultando numa fibra com maior resistência à tensão e módulo (George et al., 2001).

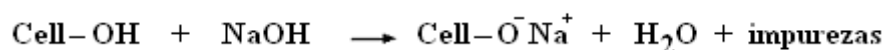


Figura 8 – Mercerização da fibra de celulose

Em compósitos contendo fibras vegetais como carga, a mercerização é aplicada para melhorar a qualidade da fibra usada e também para promover uma melhor adesão interfacial fibra-matriz e, como consequência, obter compósitos com melhores propriedades mecânicas (Ralman e Khan, 2007; Gomes et al., 2007). Mudança na morfologia da fibra, como o aumento da rugosidade da sua superfície, aumenta de domínios amorfos, conversão da estrutura cristalina da celulose I em celulose II e degradação da fibra por hidrólise são evidenciadas como consequência da mercerização e, dependendo da extensão do tratamento, a fibra natural pode perder suas propriedades

mecânicas. Desta forma, a concentração da solução alcalina, tempo de imersão das fibras na solução e temperatura são parâmetros que devem ser considerados no tratamento e que variam também de acordo com a fibra tratada (George et al., 2001).

1.7 - Biodegradação de poliuretanas

Materiais poliméricos podem atuar como fonte de carbono e nitrogênio para microrganismos, mas a biodegradabilidade desses materiais varia fortemente de acordo com as características do polímero.

A biodegradação de polímeros de poliuretana tem sido investigada e alguns trabalhos mostraram que a poliuretana pode ser susceptível à biodegradação. Gautam et al. (2007) observaram a biodegradação da espuma de poliuretana de poliálcool poliéster pela bactéria *Pseudomonas chlororaphis* ATCC55729 sob condições controladas em laboratório.

A relação entre a susceptibilidade à biodegradação e a estrutura e propriedades da poliuretana foi discutida no trabalho de Haward (2002). Nesta revisão foi relatado que a degradação da poliuretana por microrganismos depende da sua constituição química, das suas características estruturais, por exemplo, a cristalinidade, presença de reticulações e teor de domínios rígidos, os quais são fatores que dificultam a acessibilidade dos agentes degradantes à cadeia polimérica.

Uma poliuretana preparada com uma mistura de poliálcool poliéster aromático e poliálcool poliéster foi estudada por Urgun-Dermatas et al. (2007) que constataram a resistência do material à biodegradação e atribuíram o resultado dessa investigação à composição química da poliuretana.

A relação entre a estrutura e propriedade de biodegradação de poliuretanas também foi observada no trabalho de Kim e Kim (1998). A biodegradação de diferentes poliuretanas preparadas com poliésteres e de diferentes estruturas químicas foi estudada por compostagem do material. Foi observado que o aumento de segmentos rígidos aumenta a razão de biodegradação do polímero e que a degradação da poliuretana aumenta na ordem do diisocianato usado: 1,6 hexametileno diisocianato (HDI) > 4,4'-dicianolodimetilmetano diisocianato ou MDI hidrogenado (H₁₂MDI) > MDI, ou seja, poliuretanas com diisocianatos alifáticos foram mais susceptíveis à biodegradação que aquelas com diisocianatos aromáticos.

Alguns testes usados para prever a vida útil de materiais poliméricos de engenharia, em relação a sua resistência à degradação por microorganismos, são relatados por Gu (2005), onde também foram citados alguns fungos e bactérias capazes de degradar materiais de poliuretana.

Oceguera-Cervantes et al. (2007) mostraram a biodegradação de poliuretanas a partir da bactéria *Alicyclophilus* sp por clivagem de ligações éster da poliuretana.

A ERPU, como consequência do alto teor de reticulação, apresenta uma alta resistência ao ataque de microorganismos, mas a introdução de material lignocelulósico no seu preparo tem originado ERPU biodegradáveis.

Alma et al. (2003) prepararam espumas rígidas de poliuretanas usando serragem de madeira com fonte alternativa de polioliol. Em um dos seus estudos sobre a biodegradabilidade da espuma, várias espécies de fungos foram ativadas em placa de Petri com extrato de ágar malte e o crescimento do fungo *Pleurotus ostreatus* foi observado na superfície do composto de espuma-fibra vegetal.

Lee et al. (2002) prepararam ERPU a partir de madeira liquefeita como fonte de poliols e evidenciaram a biodegradabilidade da espuma em solo pela perda de massa (20% em relação à massa inicial) durante seis meses de estudo.

No presente trabalho, busca-se analisar a influência da fibra de celulose na biodegradação da matriz de ERPU.

1.8 Referências

Albagli, S. Informação e Desenvolvimento Sustentável: Novas Questões para o Século XXI. Ciências da Informação, 24 (1),1995.

Alma, M. H., Basturk, M. A., Digrak, M. New polyurethane-type rigid foams from liquified wood powders. Journal of Materials Science Letters, 22, 1225-1228, 2003.

Batchelor, W. J., Westerlind, B., Hagglund, R., Grandin, P. Effect of test conditions on measured loads and Displacements in Zero-Span Testing. Tappi Journal, 5, 5-8, 2006.

Biedermann A., Kudoke C., Merten A., Minogue E., Rotermund U., Ebert H.P., Heinemann U., Fricke J., Seifert H. Analysis of Heat Transfer Mechanism in Polyurethane Rigid Foam. Journal of Cellular Plastics, 37, 467 - 483, 2001.

Gautam, R., Bassi, A. S., Yanful, E. K., Cullen, E. Biodegradation of Automotive Waste Polyester Polyurethane Foam Using *Pseudomonas Chlororaphis* ATCC55729, International Biodeterioration & Biodegradation, 60, 245-249, 2007.

George, J., Sreekala, M. S., Thomas, S. A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites. Polymer Engineering and Science, 41, 1471-1485, 2001.

Gibson, L. J and Ashby, M. F. Cellular Solids- Structure and Properties, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1997. in: Ahern, A., Verbist, G., Weaire, D., Phelan, R., Fleurent, H. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 263, 275-279, 2005.

Gindl, W., Schöberl, T., Keckes, J. Structure and properties of a pulp fiber reinforced composite with regenerated cellulose matrix. Applied Physics A, 83, 19-22, 2006.

Gomes, A., Matsuo, T., Goda, K., Ohgi, J. Development and Effect of Alkali Treatment on Tensile Properties of Curaua Fiber Green Composites. Composites: Part A, 38, 1811-1820, 2007.

Gu, J-G., Methods Currently Used in Testing Microbiological Degradation and Deterioration of a Wide Range of Polymeric Material with Various Degree of Degradability: A Review, *Journal of Polymers and the Environment*, 13, 65-73, 2005.

Hatchett, D. W., Kodippili, G., Kinyanjui, J. M., Benincasa, F., Sapochak, L. FTIR Analysis of Thermal Processed PU Foam. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 555-561, 2005.

Hamkins, M. C., O'Toole, B., Jackovich, D. Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Cellular Polymer*, 41, 267-284, 2005.

Howard, G. T. Biodegradation of Polyurethane: A Review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49, 245-252, 2002.

Johnson, M. and Shivkumar, S. Filamentous Green Algae Additions to Isocyanate Based Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2469-2477, 2004.

Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites Part A*, 35, 371-376, 2004.

Jung, H. C., Ryu, S. C., Kim, W. N., Lee, Y. B., Choe, K. H., Kim, S. B. Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by HCFC 141 B and Distilled Water. *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 486-493, 2001.

Kim, Y. D. e Kim, S. C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethane under composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 62, 343-352, 1998.

Kirk, R. E and Othmer, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd. ed., V. 11, John Wiley & Sons, New York, 1978.

Lee, S. H., Teramoto, Y., Shiraishi, N. Biodegradable Polyurethane Foam from Liquefied Waste Paper and Its Thermal Stability, Biodegradability, and Genotoxicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1482-1489, 2002.

Li X-B., Cao, H-B., Yi Zhang. Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foams with Different Functionality. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 23, 125-129, 2008.

Marinelli, A. L., Monteiro, M. R., Ambrósio, J. D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 18, 92-99, 2008.

Melo, B. N., Pasa, V. M. D. Composites Based on Eucalyptus Tar Pitch/Castor Oil Polyurethane and Short Sisal Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3797-3802, 2003.

Modesti, M., Adriani, V., Simioni, F. Chemical and Physical Blowing Agents in Structural polyurethane Foams: Simulation and Characterization. *Polymer Engineering and Science*, 40, 2046-2057, 2000.

Mohanty, A. K., Misha, M., Drzal, L. T. Surface Modification of Natural Fiber and Performance of the Resulting Biocomposites: An Overview. *Composite Interface*, 8, 313- 343, 2001.

Oceguera-Cervantes, A., Carrillo-García, A., López, N., Bolanós-Nunez, S., Cruz-Gomes, M. J., Wachter, C., Loza-Tavera, H. Characterization of the Polyurethanolytic Activity of Two Alicyclophilus sp. Strains Able To Degrade Polyurethane and N-Methylpyrrolidone. *Applied and Environmental Microbiology*, Oct, 6214-6223, 2007.

Oertel, G. *Polyurethane Handbook*. 2nd., Hanser, New York, 1993.

O'Sullivan, A. C. Cellulose: The Structure Slowly Unravels. *Cellulose*, 4, 173-207, 1997.

Pervaiz M. e Sain M. M. Sheet-Molded Polyolefin Natural Fiber Composites for Automotive Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, 553–557, 2003.

Pielichowski, K., Kulesza, K., Pearce, E. M., Thermal Degradation Studies on Rigid Polyurethane Foams Blown with Pentane. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2319-2330, 2003.

Ralman, M. M e Khan, M. A. Surface Treatment of Coir (Cocos nucifera) Fiber and Its Influence on the Fiber's Physico-Mechanical Properties. *Composites Science and Technology*, 67, 2369-2376, 2007.

Rials, T. G., Wolcott, M. P., Nassar, J. M. Interfacial Contributions in Lignocellulosic Fiber-Reinforced Polyurethane Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 546-555, 2001.

Rivera-Armenta, J. L., Heinze, T., Mendonza-Martinez, A. M. New Polyurethane Foams Modified with Cellulose Derivatives. *European Polymer Journal*, 40, 2803- 2812, 2004.

Romero, R. R., Grigsby Jr., R. A., Rister Jr., E. L., Pratt, J.K., Ridgway, D. A Study of the Reaction Kinetics of Polyisocyanurate Foam Formulations using Real-time FTIR. *Journal of Cellular Plastics*, 41, 339-359, 2005.

Saint-Michel, F., Chazeau, L., Cavaillé, J. I., Chabert, E. Mechanical Properties of High Density Polyurethanes foams : Effect of the Density. *Composite Science and Tecnology*, 66, 2700-2708, 2006.

Savastano J. H., Warden P.G., Coutts R.S.P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. *Cement & Concrete Composites*, 22, 379-384, 2000.

Satyanarayana, K. G., Kulkarni, A. G., Rohatgi, P. K., Potential of Natural as a Resource for Industrial Material in Kerala. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 40, 222 – 237, 1971.

Seo, W. J., Jung, H. C., Hyun, J. C., Kim, W. N., Lee, Y. B., Choe, K. H., Kim, S. B. Mechanical, morphological, and thermal properties of rigid polyurethane foams blown by distilled water. *Journal of Applied Polymer Science*. 90, 12-21, 2003.

Sjoestrom, E. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, 2nd. ed., Academic Press, New York, 1993.

Shabde, V. S., Hoo, K.A., Gladysz, G.M. Experimental Determination of the Thermal Conductivity of Three-Phase Syntactic Foams. *Journal of Materials Science*, 41, 4061-4073, 2006.

Tabor, R., Lepovitz, J., Potts, W., Latham, D., Latham, L. The Effect of Polyol Funcionality on Water Blowm Rigid Foams. *Journal of Cellular Plastics*, 33, 372-399, 1997.

Tao, W-H., Hsu, H-C., Chang, C-C., Hsu, C-L., Lin, Y-S. Measurement and Prediction of Thermal Conductivity of Open Cell Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Cellular Plastics*, 37, 310-332, 2001.

Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S., Naik, Y. P. Effect of Foam Density on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 108,1810-1817, 2008.

Urgun-Demirtas, M., Singh, D., Pagilla, K. Laboratory Investigation of Biodegradation of a Polyurethane Foam Under Anaerobic Conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1599-1610, 2007.

Woods, G. *The Ici Polyurethanes Book*. 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.

Yakushin, V. A., Stirna, U. K., Zhmud, N. P. Effect of the Chemical Structure of the polymer Matrix on the Properties of Foam Polyurethane At Low Temperatures. *Mechanical of Composites Materials*, 35, 351-356, 1999.

Yongshang, L., Weng, L., Xiaodong, C. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites - reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydrate Polymer*, 63, 198-204, 2006.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é obter um compósito de espuma rígida de poliuretana / fibra de resíduo industrial de celulose, com boas propriedades térmicas e mecânicas, o qual, devido às fibras de celulose tenha maior caráter biodegradável em relação à matriz ERPU.

Desta forma, o trabalho foi desenvolvido com os seguintes objetivos específicos:

a) Caracterizar a fibra vegetal obtida da madeira de *Eucalyptus grandis* de acordo com as suas propriedades estruturais, composição química, estabilidade térmica, propriedades mecânicas e morfológicas.

b) Testar a mercerização como uma modificação de superfície para a fibra vegetal e avaliar os seus efeitos na sua estrutura, composição química, estabilidade térmica, estabilidade mecânica e morfologia da fibra de celulose usada neste estudo.

c) Preparar compósitos de espuma rígida de poliuretana / fibra de celulose não tratada e mercerizada e caracterizá-los de acordo com a sua estrutura, propriedades térmica, propriedade mecânica e morfologia.

d) Avaliar a influência da fibra na biodegradabilidade dos compósitos.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAIS

2.1 - Materiais

2.1.1 - Fibra de celulose RDC (Resíduo de Depuração de Celulose)

A fibra de celulose usada neste trabalho é um resíduo industrial da produção de polpa de celulose branqueada, Figura 9, oriunda da madeira de *Eucalyptus grandis*. Este resíduo foi cedido pela empresa Celulose Nipo Brasileira (CENIBRA) situada em Belo Oriente, Minas Gerais.

O processo de polpação empregado na CENIBRA é o processo Kraft, no qual se emprega uma solução alcalina contendo uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. A amostra RDC é obtida na etapa da depuração da polpa de celulose não branqueada, etapa em que a polpa é lavada e as impurezas sólidas são retiradas. Como exemplo de impurezas que podem ser encontradas na amostra RDC tem-se: grumos de fibras, palitos, pedaços de casca, entre outros. Desta forma, para minimizar a ocorrência de defeitos nas espumas, as impurezas presentes na polpa de celulose RDC foram retiradas por catação e para facilitar seu processamento com os reagentes da espuma, esta polpa desagregada num moinho de facas da marca Moteurs Leroy Angoulême-France, usando malha de tamização.



Figura 9 - Resíduo da Depuração de Celulose - RDC

2.1.2 - Reagentes usados no preparo da espuma rígida de poliuretana.

Para o preparo da espuma rígida de poliuretana utilizou-se: o isocianato IsoMDIP 92140; o polioli poliéter de marca Lupranol® 3323 com número de hidroxila igual a 340 mg KOH/g; os catalisadores de amina terciária DMCHA e NIAX A1, Figuras 10a e 10b, respectivamente; e o surfactante NIAX® SR-321. Todos estes reagentes foram disponibilizados pela empresa Elastogram France. Empregou-se também o glicerol (Aldrich) como agente reticulador de cadeia, o pentano (Aldrich) e a água destilada como agentes de expansão. Algumas das informações físico-químicas dos reagentes são apresentadas na Tabela 1.

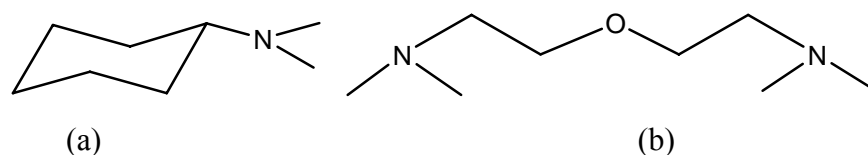


Figura 10 – estrutura química dos catalisadores DMCHA (a) e NIAX A1 (b)

Tabela 1 – Dados físico-químicos dos reagentes usados no preparo da espuma rígida de poliuretana e seus respectivos números CAS.

| Reagentes | Massa Molar (g/mol) | Densidade (g/cm ³) | Viscosidade (mPa.s) | Registro CAS |
|---|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------|
| Lupranol® 3323 | 780 | 1,06 | 3500 | -- |
| Glicerol | 92 | 1,262 | -- | 56-81-5 |
| Pentano | 72 | -- | -- | 109-66-0 |
| DMCHA-93040 | 127 | 0,845-0,850 | 1,16 | 98-94-2 |
| N,N - dimetilexilamina | 160 | 0,90 | 4 | 3033-62-3 |
| NIAX A1-93400 | | | | |
| N,N,N',N' – tetrametil-2,2'-oxibis(etilamina) | | | | |
| Silicone NIAX SR-321 | -- | 1,05 | -- | -- |
| IsoMDIP 92140 | -- | 1,23 | 170-250 | 9016-87-9 |

(Obs: Dados obtidos a partir da ficha técnica dos produtos)

2.2 - Caracterização dos materiais

2.2.1 - Procedimentos para a caracterização da fibra RDC

A amostra RDC foi caracterizada em relação a sua constituição química e suas propriedades estruturais, térmica, mecânica e morfológica. Para a comparação dos resultados experimentais estudou-se também duas outras amostras de celulose: a celulose de marca Aldrich denominada CEAL, uma amostra de celulose pura e em pó, emprega como amostra padrão para os resultados experimentais das caracterizações estruturais e térmica e uma amostra da polpa de celulose branqueada, a qual também foi cedida pela empresa CENIBRA e denominada como polpa comercial (PC). A amostra PC foi aplicada como padrão para comparação dos resultados das caracterizações química, morfológica e mecânica, uma vez que a polpa tem a mesma origem e morfologia fibrosa que a amostra RDC.

Para o estudo sobre a constituição química do resíduo industrial empregou-se nos itens 2.2.1.2 ao 2.2.1.7 a massa da amostra descontando-se o seu teor de umidade antes e após o tratamento realizado. O teor de umidade da amostra é obtido como descrito no item 2.2.1.1. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

2.2.1.1 - Determinação do teor de umidade a teor de umidade

Para a determinação do teor de umidade, um porta-amostra, que tem o seu teor de umidade conhecido, contendo 300 mg da amostra (M1), é colocado em uma estufa à 105 °C por cinco horas. Ao final do tratamento térmico, o porta-amostra contendo a amostra em estudo é transferido para um dessecador por 10 minutos. Em seguida, o conjunto (porta-

amostra e amostra) é pesado para a determinação da massa (M2) da amostra. O teor de umidade da amostra é calculado a partir da equação 4.

$$\%umidade = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

% umidade = teor de umidade

M1 = massa úmida da amostra

M2 = massa após a eliminação da umidade.

2.2.1.2 - Teor de cinza e determinação do teor de matéria inorgânica.

O teor de cinzas da amostra foi determinado de acordo com a norma Tappi 211 om-93. Para este teste utilizou-se cadinhos previamente tratados em mufla a 525°C por 1 hora. O cadinho contendo 1,0 g de amostra (M1) foi colocado na mufla por 5 horas a 525 °C. A amostra calcinada foi transferida para um dessecador para resfriar à temperatura ambiente até a massa constante (M2). O teor de cinzas foi obtido de acordo com a expressão abaixo:

$$\%cinzas = \frac{M2}{M1} \times 100 \quad (5)$$

onde:

% cinzas = teor de cinzas

M₁ = massa inicial da amostra

M₂ = massa da amostra após calcinação.

A partir das cinzas obtidas determinou-se os teores dos elementos inorgânicos por absorção atômica.

2.2.1.3 - Determinação do teor de lignina

O teor de lignina foi determinado segundo o método de Goldschmid (1971) e Gomide (1986), através dos quais se obtém os teores de lignina solúvel e insolúvel, respectivamente.

Pesou-se 300 mg da amostra seca (M1) e transferiu-se para um tubo de ensaio. Adicionou-se a esta amostra 3 mL de H₂SO₄ 72 % e transferiu-se o tubo para um banho térmico a 30°C por 1 hora. Em seguida transferiu-se o conteúdo para um frasco onde foi adicionado 84 mL de água destilada e deionizada. Este frasco foi colocado em autoclave por 1 hora. A mistura obtida foi filtrada e lavada com água quente. O resíduo, lignina insolúvel, foi seco à estufa por 5 horas para a determinação da sua massa (M2). Determinou-se o teor de lignina insolúvel segundo a expressão abaixo:

$$\%L_{in} = \frac{M2}{M1} \times 100 \quad (6)$$

Sendo:

L_{in} = lignina insolúvel

M1 = massa da amostra antes da hidrólise em ácido sulfúrico.

M2 = massa correspondente a fração sólida da amostra após a hidrólise e filtração.

O volume do líquido filtrado foi completado para 250 mL com água destilada e deionizada. Pipetou-se 25 mL desse filtrado e completou-se o volume para 100 mL. Após a diluição a amostra foi analisada por espectroscopia na região do ultravioleta, utilizando o espectrômetro Varian, para a determinação do teor de lignina solúvel através das absorvâncias em 215 e 280 nm. Utilizou-se como o branco uma solução de ácido sulfúrico. A concentração de lignina solúvel foi calculada através da equação 7.:

$$L_{sol} = (4,538 \cdot (A_{215} - A_{280})) \quad (7)$$

Sendo:

L_{sol} = lignina solúvel

A_{215} = absorvância da solução em 215 nm

A_{280} = absorvância da solução em 280 nm

2.2.1.4 - Determinação do teor de carboidratos

Além da celulose, que é um polissacarídeo da classe hexose, a polpa de celulose também pode ter os polissacarídeos da classe pentose: xilose, arabinose, galactose e manose que constituem o grupo poliose.

O teor de carboidratos da amostra foi obtido pela quantificação dos polissacarídeos hidrolisados em H_2SO_4 72% m/m através da norma Tappi T249 cm-00 modificada como descrito por Cao et al. (1997)

Pipetou-se 20 ml do filtrado produzido no item 2.2.1.3 e adicionou-se 2 mL de padrão interno (eritritol 2000 mg.L⁻¹). O pH da solução foi ajustado com hidróxido de bário para 5,3 e em seguida a mistura obtida foi centrifugada. Para a determinação dos carboidratos utilizou-se um cromatógrafo HPLC Shimadzu CTO-10 / RDI – 10A equipado com uma coluna comercial (Shimadzu 101P) e um detector de índice de refração (Shimadzu RID 10A) contendo como fase estacionária uma resina de divinil benzeno – estireno sulfonado - Pb^{2+} . Determinou-se a concentração de cada carboidrato a partir de curvas de calibração feitas para cada um deles.

2.2.1.5 - Determinação do teor de holocelulose

O teor de holocelulose corresponde à fração de carboidratos total da amostra depois da remoção da lignina. Para a obtenção do teor de holocelulose, pesou-se 2 g de amostra seca (M1) e desagregou-se esta amostra em 300 mL de água quente (aproximadamente 70 °C) por agitação mecânica até a obtenção de fibras em suspensão. Em seguida, a fibra foi filtrada e lavada com 150 mL de água destilada fria e transferida para um frasco de 250 mL. Adicionou-se a este frasco 160 mL de água destilada, 20 mL de uma solução tampão NaOH/ácido acético e 20 mL de uma solução de NaClO₂. Transferiu-se o frasco contendo a mistura para a um banho térmico à 70 °C por 120 minutos. Ao final do tratamento, adicionou-se à mistura final 1,9 gramas de sulfito de sódio (Na₂SO₃) para neutralizar o óxido de cloro III formado. Após a neutralização do óxido de cloro III, a fibra foi filtrada e lavada com 150 mL de água destilada fria e seca à temperatura ambiente por 24 horas. Determinou-se a massa (M2) descontando-se a sua umidade e em seguida o teor de holocelulose, expressão abaixo:

$$\%holocelulose = \frac{M2}{M1} \times 100 \quad (8)$$

Sendo:

% holocelulose = teor de holocelulose

M1 = massa da amostra antes da holocelulose

M2 = massa da amostra após a holocelulose

2.2.1.6 - Determinação do teor de alfa celulose (Machado, 2000).

A alfa-celulose é a porção da celulose insolúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5% m/m. Para a determinação do teor de alfa celulose pesou-se 1 grama de amostra seca (M1) e transferiu-se esta amostra para um béquer contendo 10 mL de uma solução de NaOH 17,5 % m/m. O sistema foi agitado por 10 minutos. Em seguida adicionou-se à mistura mais 10 mL da mesma solução de NaOH e agitou-se o sistema por mais 20 minutos. Ao final desse tempo acrescentou-se 40 mL de água, agitou-se bem e filtrou-se a amostra. A fibra foi então lavada com 100 mL de água destilada fria, 20 mL de uma solução de ácido acético 20 % v/v e mais 200 mL de água destilada fria. Após a secagem da polpa determinou-se a massa (M2) e obteve-se o teor de alfa celulose segundo a expressão abaixo:

$$\%alfacelulose = \frac{M2}{M1} \times 100 \quad (9)$$

onde:

M1 = massa da amostra antes da alfa celulose

M2 = massa da amostra após a alfa celulose

2.2.1.7 - Determinação do grau de polimerização (DP_n) por viscosimetria

O grau de polimerização (DP) das amostras estudadas foi determinado por viscosimetria. Para esta medida utilizou-se um viscosímetro da marca SCHOTT de número 150, um banho térmico à temperatura de 25 °C e um cronômetro. Para a dissolução da celulose utilizou-se uma solução de cuproetilenodiamino (CED).

Pesou-se 250 mg de teor de umidade da amostra e transferiu-se um frasco de 50 mL onde foi adicionado 25 mL de água destilada e deionizada. O frasco foi fechado e submetido à agitação horizontal a 180 rpm para a desagregação das fibras por 15 horas. Após a dispersão da fibra adicionou-se ao frasco 25 mL de uma solução de cuproetilenodiamino (CED) para a dissolução da celulose. Para retirar o ar presente na mistura e evitar a oxidação do CED, borbulhou-se N₂ no frasco antes de fechá-lo por 15 segundos. A solução de celulose foi agitada por mais duas 2 horas para a completa dissolução da polpa. Ao final desse tempo a viscosidade relativa e intrínseca da celulose através das equações 10 e 11, sendo TAPPI e CCA:28 normas para a determinação de viscosidade de celulose dissolvida em CED (Sihtola et al., 1963).

$$\eta_{(\text{TAPPI})} = t * K * d \quad \text{em (mPa.s)} \quad (10)$$

$$\eta_{(\text{CCA:28})} = 954 * \log 10 (\eta_{\text{Tappi}}) - 325 \quad (11)$$

Onde:

t = tempo de escoamento da celulose dissolvida em CED em segundos

K = constante do viscosímetro = 0,02795 mm².s⁻²

d = densidade da celulose = 1,052 g . mL⁻¹

Determinou-se o grau de polimerização (DP); a viscosidade SCAN, que é baseada numa norma onde a viscosidade da celulose dissolvida em CED é obtida em mL/g; e a massa molar da celulose através das equações 12, 13 e 14, respectivamente.

$$Dp_{\text{CCA:28}} = 0,75 * ((954 * \log 10 (\eta_{\text{Tappi}}) - 325))^{1,105} \quad (12)$$

$$\text{Viscosidade SCAN} = (\exp (0,905 * \ln (DP_{\text{CCA:28}}))) / 0,75 \quad \text{em (mL/g)} \quad (13)$$

$$\text{Massa molar} = DP_{\text{CCA:28}} * 162 \quad (14)$$

2.2.1.8 - Caracterização estrutural por espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios X (DRX).

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando-se o espectrômetro FTIR-GX Perkin Elmer. As amostras foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. Empregou-se o brometo de potássio (Aldrich, 99%) como suporte. Os difratogramas de raios X foram obtidos empregando-se o Difratômetro Simens-D5000 e utilizando a linha $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As amostras de fibras foram depositadas aleatoriamente no substrato de medida e a faixa de 2θ analisada foi de 4 a 30 graus.

2.2.1.9 - Determinação do índice e do grau de cristalinidade

O rearranjo molecular que as moléculas de celulose sofrem após a mercerização causa mudanças na sua cristalinidade. Desta forma, a cristalinidade das amostras mercerizadas e da fibra RDC foi estudada através das técnicas de Difração de Raios X, utilizando a equação 15 para o cálculo do grau de cristalinidade propostas por Segal et al. (1959).

$$\text{GrC} = A_{\text{crist}} / A_{\text{tot}} \cdot 100 = (A_{\text{tot}} - A_{\text{am}}) / A_{\text{tot}} \cdot 100 \quad (15)$$

Onde:

A_{tot} = altura da linha de difração correspondente à região cristalina da estrutura da celulose.

A_{am} = altura da linha de difração referente à região amorfa da estrutura da celulose medida entre 2θ :

18-19 graus para a fase polimórfica celulose I

13-15 graus para a fase polimórfica celulose II.

A_{cris} = altura da linha de difração da interferência máxima, correspondente à região cristalina da estrutura da celulose, subtraída da altura da linha referente à região amorfa medida entre 2θ :

22-23 graus para a fase polimórfica celulose I

19-22 graus para a fase polimórfica celulose II.

Deconvoluções das curvas dos difratogramas de raios X foram realizadas através do software MicrocalTM OriginTM.

2.2.1.10 - Caracterização térmica (TG)

O estudo térmico das amostras foi realizado em um equipamento SDT 2960 da TA Instruments, em atmosfera oxidante de ar ultra puro com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entre a temperatura ambiente e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.1.11 - Caracterização morfológica por Morfi

A morfologia da fibra, em suspensão foi estudada com o aparelho MorFi LB01 (Techpap; França). O MorFi é um aparelho que permite a obtenção de imagens ópticas de fibras dispersas em água. O aparelho tem uma estrutura eletro-mecânica, a qual é conectada a um computador, onde as imagens das fibras em suspensão são registradas para o tratamento de dados. Uma representação esquemática do aparelho MorFi é mostrada na Figura 11. Uma suspensão aquosa de celulose de 300 mg.L^{-1} é introduzida no aparelho (a), onde é diluída para 30 mg.L^{-1} e colocada em circulação para a homogeneização (b). A fibra em suspensão passa pela célula de medida (c) que é constituída de um compartimento de

geometria conhecida para a aquisição das imagens das fibras por uma câmera matricial CCD de alta resolução (1300 x 1040 pixels. m⁻²).

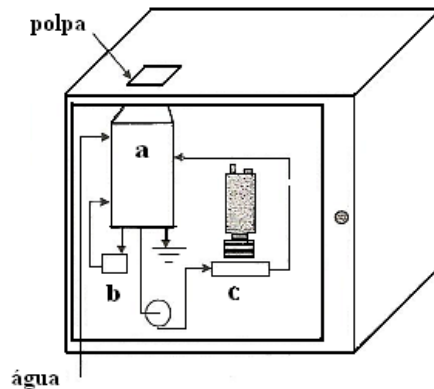


Figura 11 - Representação esquemática do aparelho MorFi. Fonte: Passas et al., 2001.

Para a aquisição de dados, as fibras são classificadas como material que tem o comprimento entre 200 µm e 10 mm e o diâmetro entre 5 µm e 75 µm. A partir desta especificação, após a obtenção das imagens, o programa MorFi permite a obtenção das seguintes características do material fibroso:

$$\text{Comprimento aritmético} = \sum L_i / N \quad 1 < i < N$$

$$\text{Comprimento ponderado} = \sum (L_i \cdot A_i) / \sum A_i$$

Sendo:

N = número de fibras

A_i = superfície de cada fibra

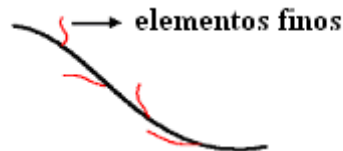
L_i = comprimento de cada fibra

- Diâmetro da fibra

O diâmetro da fibra é obtido ao mesmo tempo que o comprimento. Após a obtenção do diâmetro sobre todo o esqueleto da fibra, um valor médio do seu diâmetro é calculado.

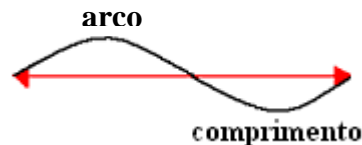
- Elementos finos :

Os elementos finos são classificados como todo material que tem o comprimento e diâmetro inferiores ao menor comprimento e diâmetro da fibra. A proporção de elementos finos é calculada na superfície da fibra e relatada em relação ao comprimento do conjunto de fibras analisadas.



- Curvatura

A curvatura da fibra é determinada como o raio entre o arco e o comprimento da fibra.



$$C = 100 \cdot (1 - \text{Arco} / \text{comprimento})$$

A massa linéica, percentagem de fibras dobradas, angulo de dobra, porcentagem de microfibrilos por comprimento de fibras, entre outros parâmetros também podem ser determinados através do MorFi.

2.2.1.12 - Caracterização mecânica

Para a determinação das propriedades mecânicas confeccionou-se cinco amostras de folhas de papel da fibra RDC, com diâmetro de 20 cm e gramatura próxima de 64 g/m², utilizando o aparelho RAPID-KOTHEN-FRANCK, Figura 12a. Para o preparo das folhas de papel dispersou-se 10g da amostra RDC em 5 litros de água sob agitação mecânica até a total desagregação das fibras. Em seguida, transferiu-se uma suspensão de fibras na concentração de 2g/L para o compartimento de dispersão de fibras e homogeneização da suspensão fibrosa, Figura 12a, onde a folha de papel foi formada por deposição das fibras

numa tela calibrada durante o processo de escoamento da água, Figura 12b. A folha preparada foi colocada entre folhas de papéis secas que são usadas para absorver o excesso de umidade da amostra. Em seguida, secou-se a folha de papel confeccionada, Figura 12c, colocando-a em contato com superfícies aquecidas no aparelho RAPID-KOTHEN-FRANCK, Figura 12a, por 15 minutos. As folhas secas foram transferidas para uma sala climatizada onde permaneceram até a realização dos ensaios mecânicos. Para cada folha determinou-se a sua gramatura (G), a qual é expressa como sendo a massa em gramas de uma folha de papel dividida pela sua área em metros quadrados (g/m^2).

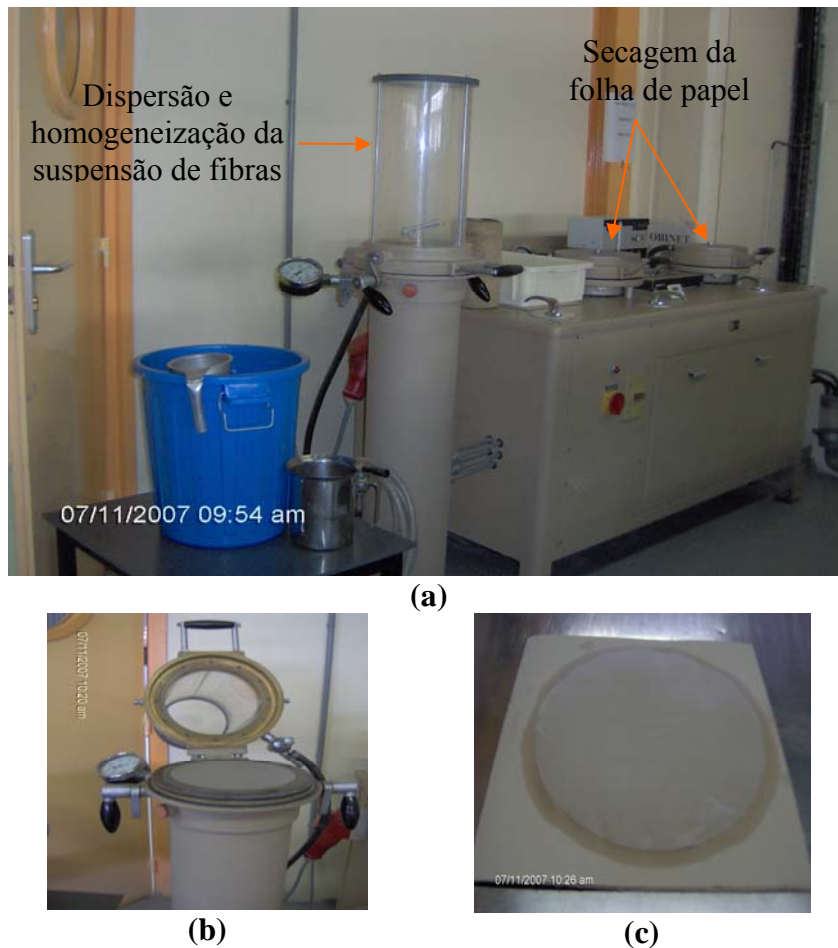


Figura 12 - Aparelho para a confecção de amostras de folha de papel RAPID-KOTHEN-FRANCK (EFPG-França) (a), fibras de celulose sobre a tela calibra (b), folha de papel úmida (c).

A resistência mecânica da fibra RDC foi determinada através de ensaios de tração empregando-se os instrumentos Instron 4501 e Zero-Span PULMAC TS 100. O

instrumento Instron 4501 é um equipamento tradicional de ensaio de tração, onde uma amostra da folha de papel com 15 mm de largura é presa em duas garras verticais separadas por uma distância de 10 cm. Neste ensaio mecânico, informações sobre a amostra como o seu módulo elástico, deformação até a ruptura e resistência à tensão na ruptura são obtidas como uma propriedade da rede de fibras que formam o papel. O aparelho de Zero-Span PULMAC TS 100, Figura 13, também é um aparelho de ensaio de tração. No entanto, neste aparelho, as garras que prendem a amostra têm a distância entre elas correspondendo a 0,00 mm. Através desta análise é obtida a força na ruptura da amostra em Kg como uma propriedade intrínseca da fibra individual. Empregando-se as equações 16 e 17 obtêm-se a largura à ruptura e o índice de tração Zero Span, respectivamente, da amostra estudada. (norma TAPPI T 231 cm-96; Foelkel, 2008; Batchelor et al., 2006).

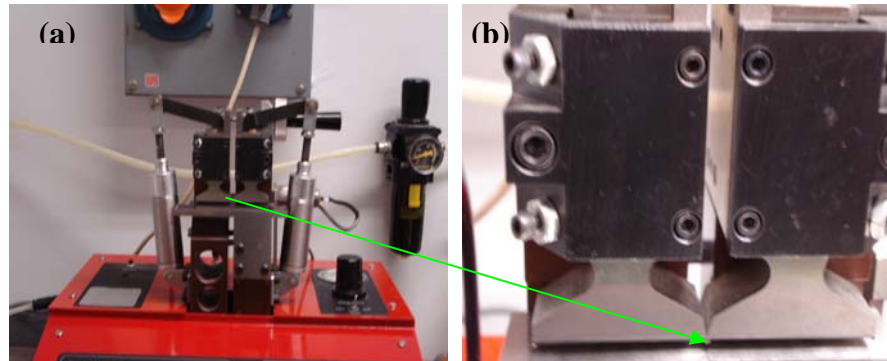


Figura 13 – Aparelho Zero Span PULMAC TS 100 (EFG-França) (a) e as garras horizontais que prendem a amostra de papel (b)

$$LRO = \frac{F}{G \cdot L \cdot 9,81} \quad (16)$$

$$\text{índice Zero Span} = \frac{F}{G \cdot L} \quad (17)$$

sendo:

LRO = largura a ruptura em Km

índice Zero Span em N.m/g

F = força na ruptura em newton (N)

G = gramatura média da folha de papel em Kg/m²

L = largura da folha de papel = 0,015 m

9,81 = fator de correção (1 N = 9,8 Kg)

2.2.2 - Procedimento para a caracterização do poliálcool poliéter e do isocianato

O poliálcool poliéter e o MDI foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear (RMN). Para a obtenção dos espectros de infravermelho e RMN utilizou-se os instrumentos FTIR-GX Perkin Elmer e MERCURY Varian spectrometer, respectivamente. Para o FTIR a amostra foi analisada por transmitância na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras. Para a análise de RMN, os espectros de ¹³C e ¹H foram obtidos a 400 MHz, usando a acetona deuterada como solvente para o poliálcool poliéter e dimetil sulfóxido (DMSO) deuterado para o IsoMDIP 92140. Os resultados dessa caracterização são apresentados no item 2.7 (pag 47).

2.3 - Mercerização da fibra RDC

Pesou-se 10 g da amostra seca RDC, os quais foram imersas em 200 mL de solução de hidróxido de sódio (Aldrich) nas concentrações de 1, 5 e 10 % m/m. A suspensão de fibra em NaOH foi mantida sob agitação mecânica por 1 hora à temperatura ambiente. Após esse tempo as fibras foram filtradas e lavadas com água destilada até a obtenção do pH neutro do filtrado. As fibras tratadas foram secas à temperatura ambiente por 48 horas.

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura dada à fibra RDC de acordo com a concentração da solução de hidróxido de sódio.

Tabela 2 - Nomenclatura da amostra RDC após a mercerização

| Amostra | Teor de NaOH (%m /m) |
|---------|----------------------|
| RDC1 | 1 |
| RDC5 | 5 |
| RDC10 | 10 |

2.3.1 - Caracterização química da amostra RDC após a mercerização

Avaliou-se a influência do tratamento químico na amostra determinando-se os teores de holocelulose e alfa celulose, o grau de polimerização, viscosidade e a massa molar das amostras seguindo os mesmos procedimentos adotados do item 2.2.1.5 ao 2.2.1.7. Fez-se também a caracterização estrutural por infravermelho e DRX como descrito nos itens 2.2.1.8 e calculou-se o grau de cristalinidade das amostras como descrito no item 2.2.1.9. A caracterização térmica das amostras foi realizada como descrito no item 2.2.1.10.

2.3.1 - Caracterização morfológica da fibra RDC mercerizada

A influência do tratamento alcalino nas características morfológicas da fibra RDC após o tratamento alcalino foi estudada como descrito em 2.2.1.11

2.3.2 - Caracterização mecânica da fibra RDC mercerizada

A influência do tratamento alcalino nas propriedades mecânicas da fibra RDC após o tratamento alcalino foi estudada como descrito em 2.2.2.12.

2.4 – Preparação da espuma e seus compósitos

2.4.1 - Formulação

Utilizou-se uma formulação convencional para a preparação das espumas rígidas de poliuretana. O teor de água desta formulação foi ajustado para se obter espumas com densidade de 30 Kg / m³, Tabela 3.

A massa de isocianato foi determinada a partir da equação 18, considerando a relação NCO/OH como sendo igual a 1,10, ou seja, utilizou-se 10% do isocianato IsoMDIP 92140 em excesso na formulação da espuma matriz e espumas compósitas.

$$M_{NCO} = \left[\left(\frac{MM_P}{Eq_P} + \frac{MM_G}{Eq_G} + \frac{MM_A}{Eq_A} \right) + 10\% \right] \cdot Eq_{NCO} \quad (18)$$

Sendo:

M_{NCO} = massa do isocianato IsoMDIP 92140 em grama

MM_P = massa molar do polioliol

MM_G = massa molar do glicerol

MM_A = massa molar da água

Eq_P = equivalente do polioliol = (56100 / número de OH do polioliol) = g. mol⁻¹

Eq_G = equivalente do glicerol = g. mol⁻¹

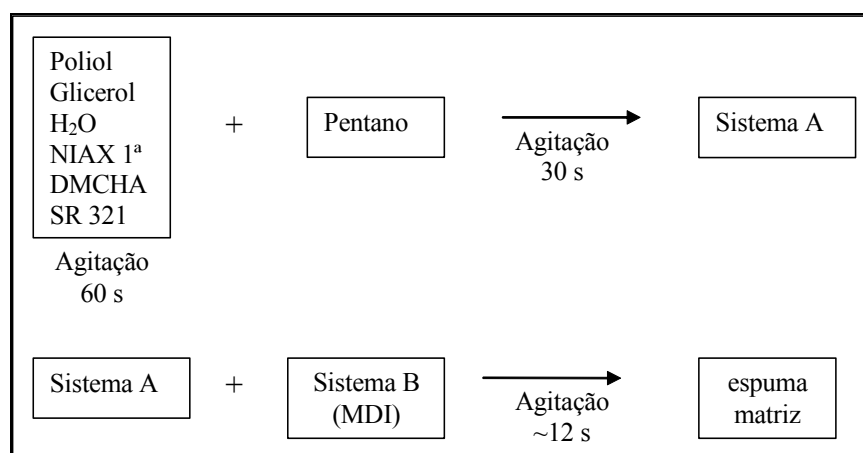
Eq_A = equivalente da água = g. mol⁻¹

Eq_{NCO} = equivalente do isocianato = g. mol⁻¹

Tabela 3 – Dados das massas dos reagentes usados na preparação da ERPU.

| Reagentes | Massa (g) |
|----------------|-----------|
| Lupranol® 3323 | 90 |
| Glicerol | 10 |
| DMCHA | 1 |
| NIAX A1 | 0,4 |
| NIAX SR-321 | 3 |
| Pentano | 20 |
| Água | 2 |
| ISOMDIP 92140 | 154 |

A espuma rígida de poliuretana foi obtida pelo método de duas etapas a partir da mistura de dois sistemas, Figura 14, o sistema A e o sistema B (MDI). Empregou-se agitação mecânica vigorosa e hélice do tipo “trevo”.

**Figura 14** – Esquema de preparação da matriz ERPU através do sistema bicomponente.

O compósito foi preparado de acordo com a Figura 15, modificando-se o esquema de preparação apresentando na Figura 14, onde acrescentou-se a fibra e obteve-se o sistema A2. Os teores de fibras no compósito foram de 1, 3, 4, 8, 12 e 16 % m/m em relação a massa total do poliol. Os respectivos compósitos foram denominados como: ERPU1, ERPU3, ERPU4, ERPU8, ERPU12, ERPU16. Para os compósitos com a fibra mercerizada

empregou-se a fibra RDC1 nos teores de 1, 8 e 16 % m/m. Os compósitos obtidos foram denominados como sendo ERPURDC11, ERPURDC18 e ERPURDC116.

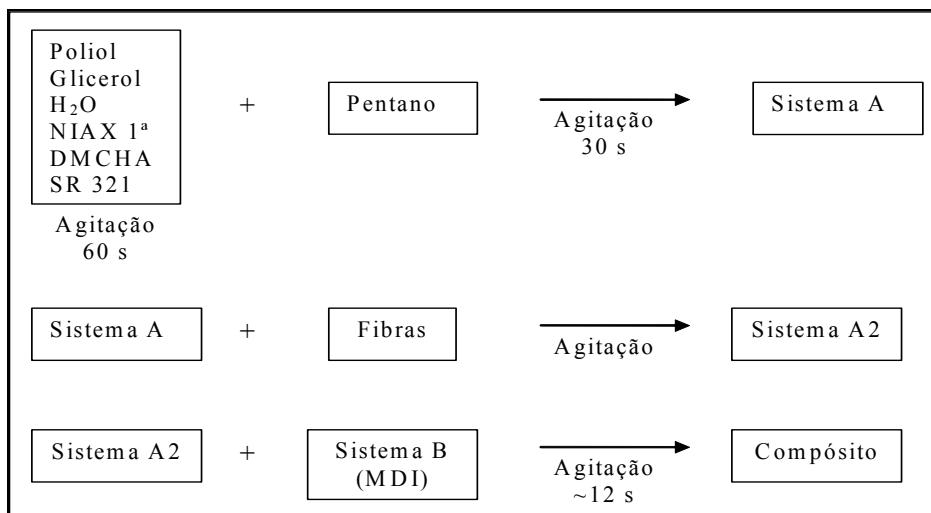


Figura 15 – Esquema de preparação do compósito ERPU/RDC através do sistema bicomponente.

2.5 - Caracterização da espuma rígida de poliuretana e seus compósitos

2.5.1 - Espectroscopia de reflectância atenuada na região do Infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros de IV foram obtidos utilizando-se o espectrômetro FTIR-GX da Perkin-Elmer. As amostras da espuma matriz e seus compósitos foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras utilizando KBr como suporte.

2.5.2 - Caracterização térmica através de Termogravimetria - TG

A análise de TG foi realizada utilizando o mesmo equipamento e procedimento descritos no item 2.2.1.10.

2.5.3 - Determinação da densidade

A densidade aparente da espuma foi determinada segundo a norma ASTM D 1622-88 a partir da razão entre a massa de um corpo de prova em forma de cubo, com os lados medindo aproximadamente 50 mm, pelo seu respectivo volume. Para cada formulação foi obtida uma média a partir de cinco corpos de prova.

Para determinar a massa dos corpos de prova utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,001g. O volume da amostra foi determinado a partir da média da dimensão de cada lado do corpo de prova. Empregou-se neste caso um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm.

2.5.4 - Caracterização morfológica

Este estudo foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o aparelho JEOL JSM-8404 Scanning Microscope e o equipamento Quanta 200 FEI. Em ambas as técnicas, considerou-se a superfície na direção do crescimento da espuma para a realização das análises. Para a obtenção das micrografias as superfícies das amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro.

2.5.5 - Caracterização mecânica

- **Resistência à tensão de compressão a 10% de deformação -ASTM D1621 -73**

Para o ensaio mecânico por compressão utilizou-se cinco corpos de prova em formas de cubo com os lados medindo aproximadamente 50 mm. Para cada formulação

mediu-se cinco corpos de prova. As medidas foram efetuadas utilizando-se o aparelho de ensaio universal Instron 4501. A velocidade de compressão empregada foi 5 mm/min.

- **Resistência à tração**

A resistência à tração foi realizada num instrumento de DMA (análise dinâmico-mecânica), aparelho RSA3 da TA Instruments, aplicando-se o modo de tração. Para esta análise os corpos de prova foram cortados em formato de gravata, tendo aproximadamente 10 mm de comprimento, 3 mm de largura e 2 mm de espessura na região de teste, Figura 16. Analisou-se dez corpos de prova para cada formulação.

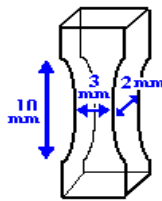


Figura 16 – Dimensões do corpo de prova em forma de gravata para o teste de tração

2.5.2 - Condutividade Térmica

A condutividade térmica da espuma e seus compostos foi medida segundo a norma ASTM C177-97 utilizando a montagem representada na Figura 17.

O princípio teórico para o desenvolvimento dessa montagem é explicado pela lei de Fourier (equação 1, pag 6), que pode ser reescrita considerando-se que o fluxo de calor (q) é expresso em W/m^2 , e que o sistema apresentado é simétrico em relação ao plano de aquecimento.

$$(p / 2) / A = - \lambda (\Delta T / X)$$

sendo

p = potência dissipada ($J. s^{-1}$)

A = área (m^2)

λ = condutividade térmica ($W/(m.K)$)

ΔT = diferença de temperatura entre as duas faces da amostra (K)

X = espessura da amostra (m).

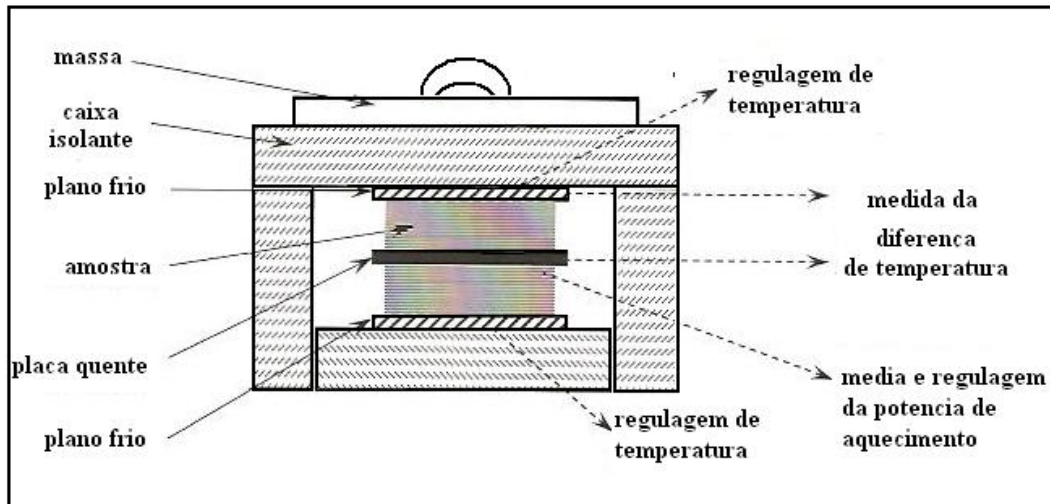


Figura 17 - Esquema da montagem usada para a determinação da condutividade. Fonte: Reverdy-Bruas, 2002.

A placa quente é constituída de uma folha fina de latão que contém um filme termorrígido em cada uma de suas superfícies, o qual isola eletricamente a folha de latão.

Os planos frios são constituídos de placas de latão. Estes planos têm uma serpentina para a circulação de água a fim de manter a temperatura desses planos constante.

A medida da temperatura entre o plano quente e os planos frios é medida através de termostatos (fios de cobre de $80 \mu m$ de diâmetros).

O conjunto de amostras, plano quente e planos frios é envolvido por uma caixa isolante para evitar variações de temperatura no sistema. Para assegurar o contato em toda a face das amostras foi colocado um peso sobre a caixa isolante.

2.6 - Procedimento para o ensaio de biodegradação

Para o teste de biodegradação foram utilizados cinco espécies de fungos da coleção do Laboratório de Biotecnologia e Bioensaios (LaBB) do Departamento de Química da UFMG.

Utilizou-se os seguintes fungos:

Syncephalastrum racemosum (LAB10)

Curvularia senegalensis (LAB15)

Rhizopus stolonifer (LAB22)

Aspergillus niger (LAB24)

Rhizopus oryzae (LAB27)

Quatro destas espécies fúngicas foram escolhidas por serem de rápido crescimento (LAB10, LAB 22, LAB24 e LAB27). Já o fungo *C. senegalensis* foi escolhido porque é mencionado na literatura como capaz de degradar poliuretanas (Gu et al., 2005).

Para a realização do teste de biodegradação, todo o material usado, ou seja, tubo de ensaio, ponteiras de pipetas, placas de Petri, água, e inclusive as amostras, foram colocadas em um autoclave para evitar a contaminação e o crescimento de fungos desconhecidos ao longo da evolução do teste.

Para o cultivo dos fungos citados acima preparou-se o meio de cultura com extrato de malte (20 g/L) e Ágar (18 g/L) da marca Acumédia. Os fungos foram cultivados individualmente em tubos de ensaio contendo aproximadamente 15 mL da solução do meio de cultura. Após o crescimento dos fungos, cerca de três dias, adicionou-se aos tubos de ensaio 10 mL de água para a dispersão das hifas dos fungos. Em seguida pipetou-se 2 ml da suspensão do fungo e depositou-se esta suspensão sobre a superfície da amostra, a qual estava depositada em uma placa de Petri, que em seguida foi tampada e vedada para

manter a umidade do meio. Nos primeiros 15 dias não se observou nenhuma evolução do testes e assim, decidiu-se adicionar mais três 3mL de água em todos as amostras. Observou-se o crescimento (ou não) de fungos na superfície da amostra deixando-a em contato com o fungo por 30 dias e 60 dias contendo os 5 mL de água, e por 90 dias com umidade adicional devido a presença de um pedaço de algodão embebido em água na superfície da fibra. A evolução do teste foi observada através de uma lupa e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.7 - Caracterização dos reagentes: polioli poliéter Lupranol[®] 3323 e isocianato IsoMDIP 92140

2.7.1 - Polioli poliéter Lupranol[®] 3323

Sabe-se que o polioli Lupranol[®] 3323 é polioli poliéter derivado de sorbitol. Os polióis poliéteres para as espumas rígidas de poliuretana são frequentemente preparados pela reação de poliadição entre um álcool polifuncional e o óxido de etileno ou propileno (Oertel, 1994). A Figura 18 apresenta uma estrutura geral para um polioli poliéter oriundo de sorbitol.

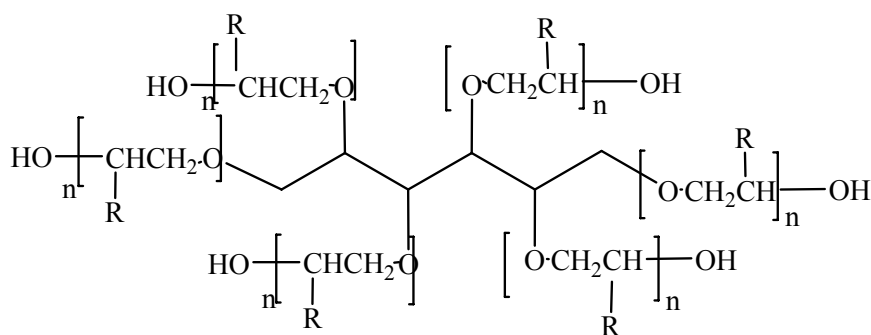


Figura 18 – Estrutura Geral para um polioli poliéter preparado a partir de sorbitol com óxido de etileno (R = H) e/ou óxido de propileno (R= CH₃)

▪ FTIR

O espectro de infravermelho na região entre 4000 e 500 cm^{-1} do poliol Lupranol[®] 3323 é apresentado na Figura 19. Observa neste espectro a presença de uma banda de absorção característica de grupos OH na região de 3431 cm^{-1} com ligação de hidrogênio e bandas de absorção características de estiramentos dos grupos CH_2 e CH_3 em 2966 e 2867 cm^{-1} , respectivamente. A presença desses dois últimos grupos é confirmada pelas suas respectivas bandas de deformação em 1454 e 1369 cm^{-1} . Pode-se observar também a banda de absorção característica de estiramento de C-O-C de éter em 1099 cm^{-1} e bandas de deformações fora do plano de grupo de CO em 946 cm^{-1} e CH em 864 e 837 cm^{-1} . A banda de absorção, pouco intensa, observada em 1639 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de água adsorvida (Pavia, 1996)

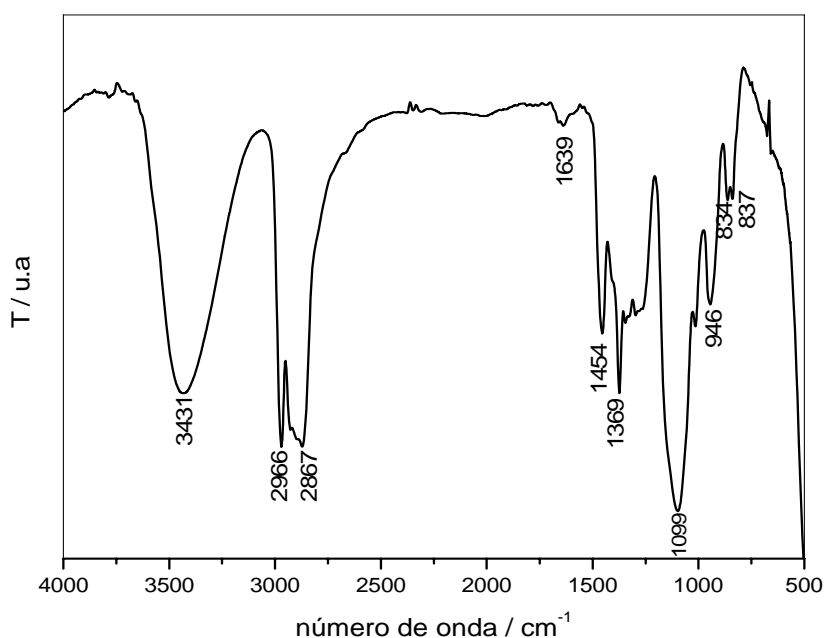


Figura 19 - Espectro na região do infravermelho entre $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ para o Poliol Lupranol[®] 3323.

▪ RMN

O espectro de RMN de ^1H a 400 MHz do poliol poliéter Lupranol[®] 3323 em acetona é apresentado na Figura 20. Observa-se neste espectro deslocamentos químicos entre 0,80 e 1,80 ppm característicos de prótons do grupo metil, em 3,04 ppm e entre 3,60 e 3,80 ppm podendo ser atribuídos a grupos metileno ligados a oxigênio e deslocamentos químicos entre 3,20 a 3,60 e 3,80 a 4,00 ppm, os quais são característicos de grupo metino ligados a um oxigênio. A atribuição a estes deslocamentos segundo a literatura é mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Deslocamentos químicos observados nos espectro de RMN de ^1H do poliol Lupranol[®] 3323 e as respectivas tentativa de atribuição (Mano, 2006; Candeias, 2007)

| δ (ppm) | Tentativa de atribuição |
|-------------------|---|
| 0,80 a 1,80 | $\text{CH}_3\text{-C-OR}$; $\text{CH}_3\text{-C-OR}$ |
| 3,04; 3,20 a 3,60 | $\text{C-CH}_2\text{-OR}$ |
| 3,60 a 3,80 | RC-CH-OR |
| 3,80 a 4,00 | RC-CH-OH |

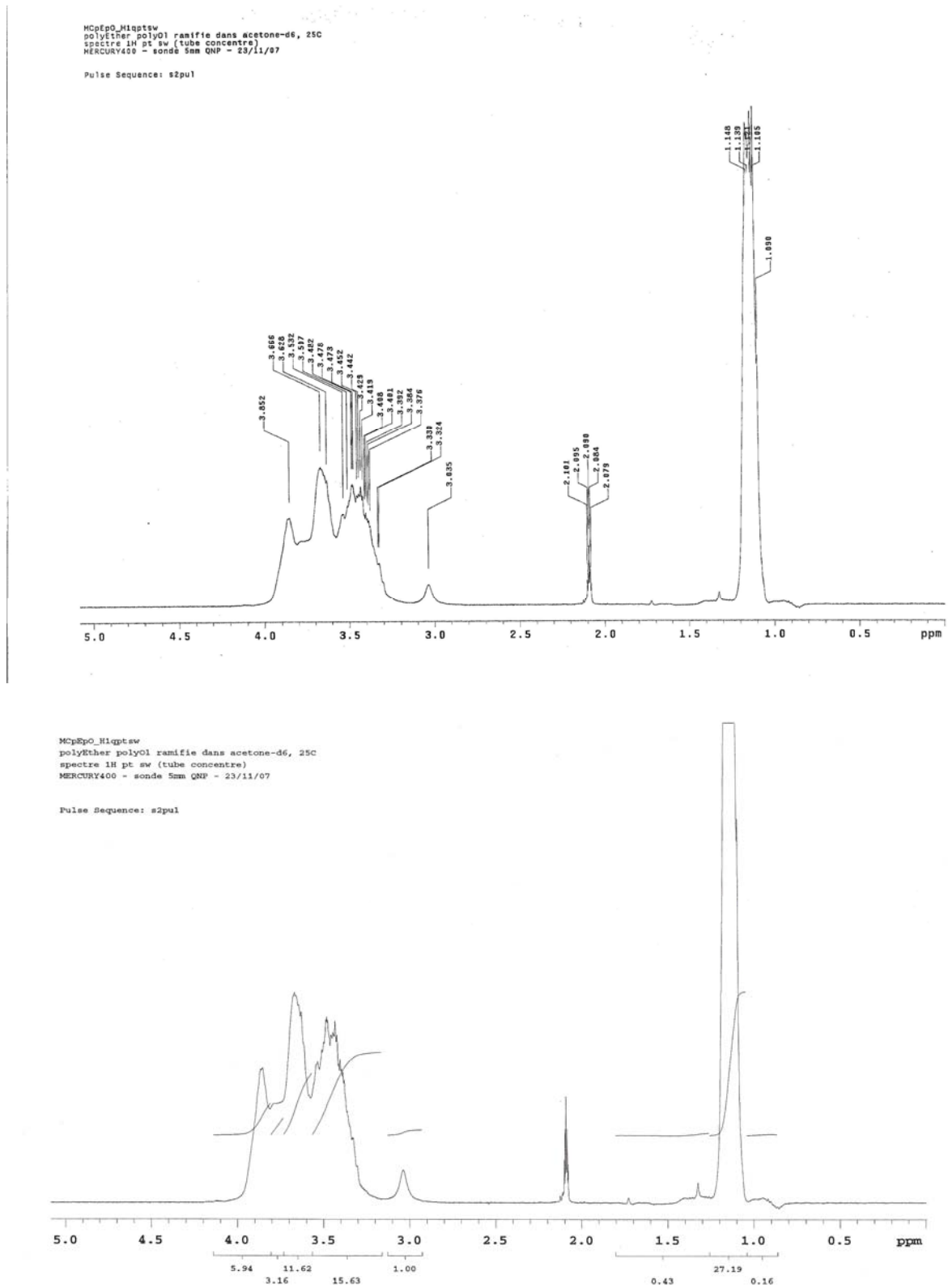


Figura 20 - Espectro de RMN de ¹H a 400 MHz do poliól poliéter Lupranol[®] 3323 em Acetona.

O espectro de RMN de ^{13}C DEPT para o poliol Lupranol® é apresentado na Figura 19, enquanto que as atribuições para os deslocamentos químicos observados são apresentadas na Tabela 5.

A partir do espectro apresentado, Figura 21, pode-se observar na região de campo alto entre 16,0 e 20,0 ppm deslocamentos químicos característicos de carbono do grupo metil, e deslocamentos químicos entre 65,0 e 81,0 ppm característicos de metileno e metino. Os dois deslocamentos químicos entre 65,0 e 68,0 ppm podem ser atribuídos a presença de grupo metino terminal ligados à hidroxila (Shilling e Tonelle, 1986; Yang et al, 1996), enquanto que os demais deslocamentos são de grupo metino e metileno não terminais ligados ao oxigênio (Shilling e Tonelle, 1986; Yang et al, 1996)

Tabela 5 - Principais deslocamentos químicos observados nos espectro de RMN de ^{13}C DEPT do poliol Lupranol® 3323 de carbonos do grupo metil, metileno e metino.

| δ (ppm) | Tentativa de atribuição |
|----------------|---|
| 16,0-20,0 | RO-C-CH ₃ ; HO- C- CH ₃ |
| 65,0 a 68,0 | -C-CHOH |
| 70, 0 a 74,0 | -C-CH ₂ OR |
| 76,4 a 74,0 | |
| 74,0 a 76,0 | -C-CHOR |
| 78,0 a 82,0 | |

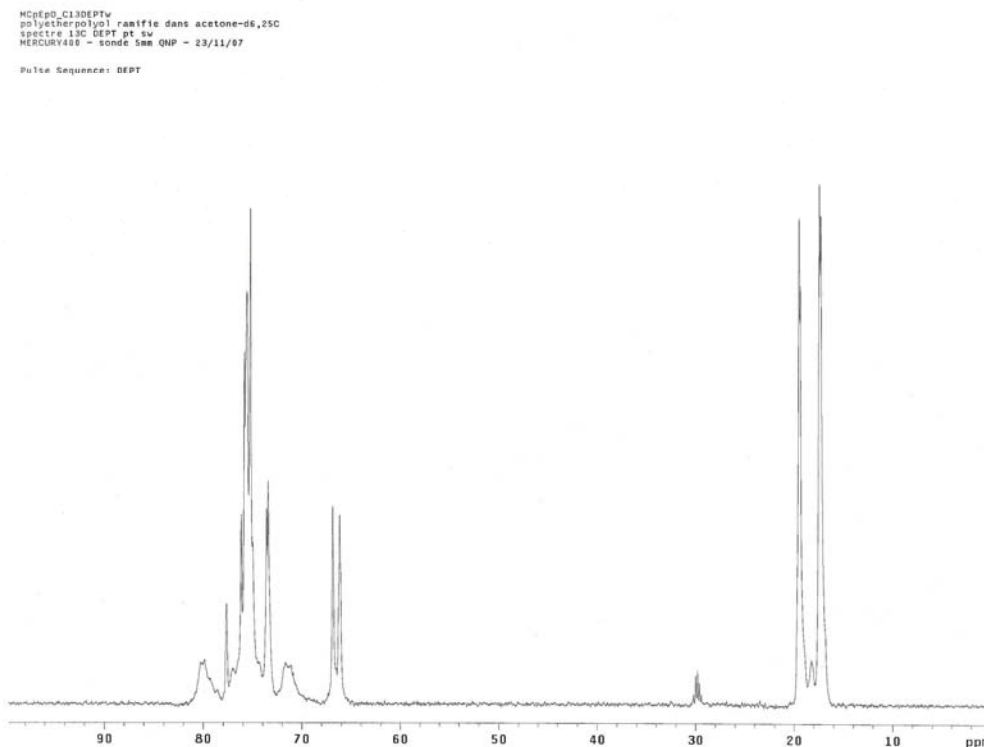


Figura 21 - Espectro de RMN de ^{13}C a 400 MHz do polioli poliéter Lupranol[®] 3323 utilizando a acetona deuterada como solvente.

De acordo como os resultados de RMN e infravermelho pode-se afirmar que se tem um polioli poliéter correspondente a um polioli poliéter preparado com óxido de propileno. Não se observou a partir do espectro de RMN de ^{13}C deslocamentos químicos de grupo metileno terminal ligado a uma hidroxila, o qual seria esperado em 68 -69 ppm (Shilling e Tonelle, 1986). A ausência deste deslocamento químico indica que o polioli poliéter Lupranol[®] 3323 apresenta em sua estrutura apenas hidroxilas secundárias. Estes resultados somados ao valor da integral dos deslocamentos químicos entre 1,0 e 1,3 ppm, a qual indica a presença de 27 hidrogênios do grupo metil (9 grupos CH_3) indicam que o polioli poliéter Lupranol[®] 3323 tem uma cadeia curta sendo n (Figura 18) um valor próximo de 1,5.

2.7.2 - Isocianato IsoMDIP 92140

▪ FTIR

O espectro na região do infravermelho entre 4000 e 500 cm^{-1} do Isocianato ISOMDIP 92140 é apresentado na Figura 22. Pode-se observar neste espectro bandas de absorção características de estiramento de ligações de C-H aromático e C-H alifático em 30283 e 2918 cm^{-1} . A banda de absorção em 2070 cm^{-1} é característica de grupos Isocianato. As bandas observadas em 1902 e 1779 cm^{-1} são características de bandas harmônicas de anel benzênico para substituído, enquanto que, as bandas de absorção em 1608 e 1578 cm^{-1} são características de ligações C=C do anel aromático. A banda de absorção em 1524 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento de ligações C=N e ou C=C. A banda de absorção em 1436 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação de ligações C-H, enquanto as bandas de absorção entre 1000 e 1140 cm^{-1} e as bandas de absorção entre 700-900 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformação angular no plano e deformação angular fora do plano de ligações C-H. (Pavia, 1996).

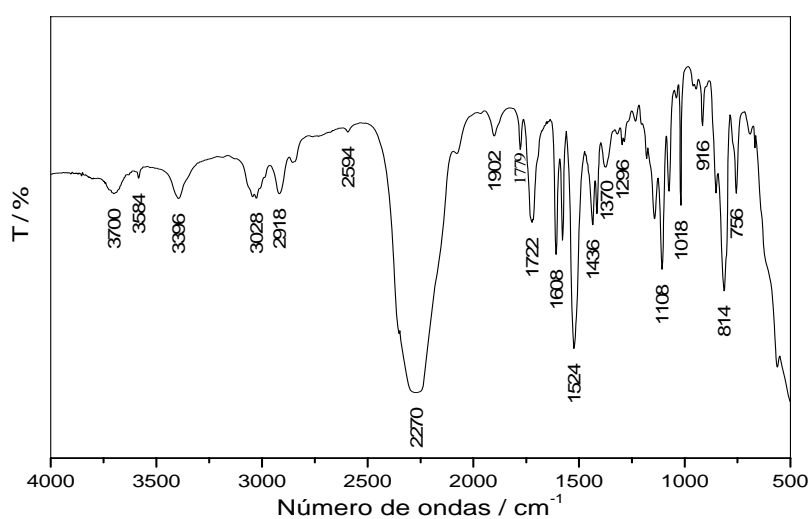


Figura 22 - Espectro na região do infravermelho entre 4000 – 500 cm^{-1} para o Isocianato IsoMDIP 92140

▪ RMN

Sabe-se que o MDI usado em espumas rígidas de poliuretanas possui uma mistura de MDI difuncional e trifuncional, Figura 23. Desta forma, para estimar a composição química do ISOMDIP 92140, calculou-se a proporção esperada de carbono alifático (CH_{al}) em relação aos carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato ($CH_{ar \ e \ NCO}$) para o MDI difuncional e trifuncional. O mesmo foi feito para obter a proporção esperada dos hidrogênios alifáticos (H_{al}) em relação aos hidrogênios aromáticos (H_{ar}), Tabela 6.

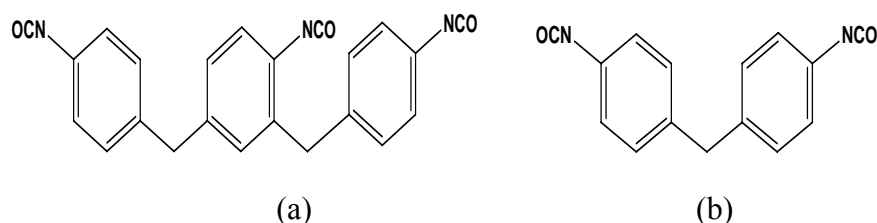


Figura 23 – Estruturas químicas do MDI difuncional (a) e MDI trifuncional (b)

Tabela 6 - Número de carbono alifático (C_{al}), carbonos aromáticos mais o carbono do grupo isocianato ($C_{(ar \ e \ NCO)}$), hidrogênios alifáticos (H_{al}) e hidrogênios aromáticos (H_{ar}) do ISOMDIP 92140 e as proporções esperadas entre os tipos de carbonos e hidrogênios considerando as estruturas químicas do MDI di e trifuncional.

| MDI | C_{al} | $C_{(ar \ e \ NCO)}$ | H_{al} | H_{ar} | $C_{al}/C_{(ar \ e \ NCO)}$ | H_{al}/H_{ar} |
|--------------|----------|----------------------|----------|----------|-----------------------------|-----------------|
| difuncional | 1 | 14 | 2 | 8 | 0,071 | 0,250 |
| trifuncional | 2 | 21 | 4 | 11 | 0,952 | 0,363 |

Em seguida, considerou-se as diferentes frações de MDI difuncional e trifuncional na composição do ISOMDIP 92140 e obteve a proporção esperada entre os tipos de carbono e os tipos de hidrogênio. A partir destas informações, obteve-se o gráfico apresentado na Figura 24.

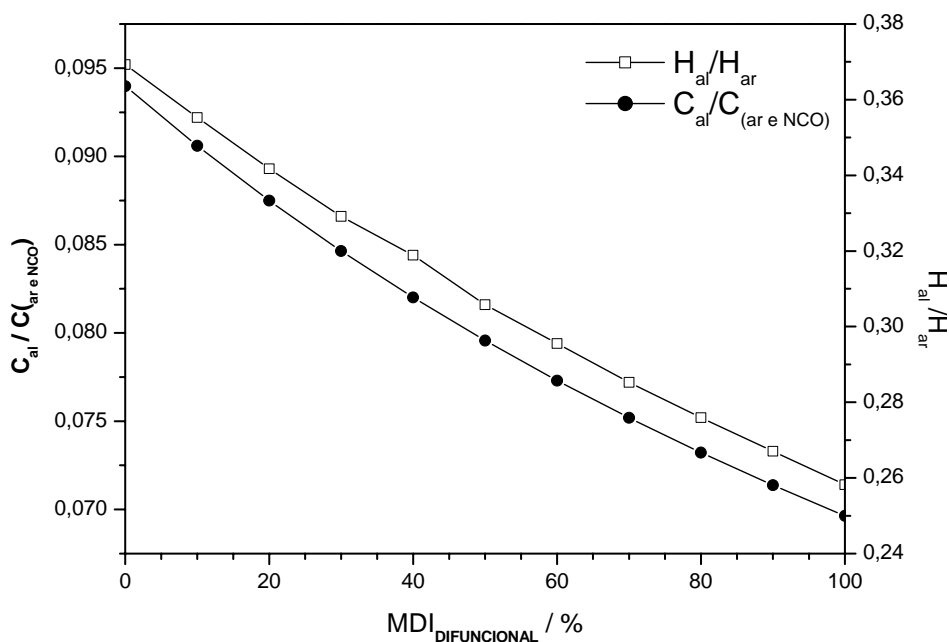


Figura 24 - Proporção esperada entre a relação de carbono alifático (C_{Al}) e carbonos aromáticos mais o carbono do grupo Isocianato ($C_{(Ar\ e\ NCO)}$) e a proporção esperada entre os hidrogênios alifáticos (H_{Al}) e hidrogênios aromáticos (H_{Ar}) em função da fração de MDI difuncional no isocianato IsoMDIP 92140.

O espectro de RMN ^{13}C a 400 MHz do isocianato IsoMDIP 92140 é apresentado na Figura 25. Através destes espectros pode-se associar os deslocamentos químicos entre 32,0 e 43,0 ppm aos carbonos alifáticos do ISOMDIP 92140, enquanto que, os deslocamentos químicos de carbonos aromáticos e do carbono do grupo isocianato são observados entre 124,0 e 134,0 ppm e entre 135,0 e 140,0 ppm, respectivamente.

O espectro de RMN 1H do IsoMDIP 92140 é apresentado na Figura 26. Observa-se neste espectro deslocamentos químicos característicos de hidrogênios alifáticos entre 3,5 e 4,2 ppm, e, deslocamentos químicos de hidrogênios aromáticos entre 6,0 e 10,0 ppm. O deslocamento químico entre 2,4 e 2,6 ppm é atribuído ao solvente dimetil sulfóxido (DMSO) deuterado.

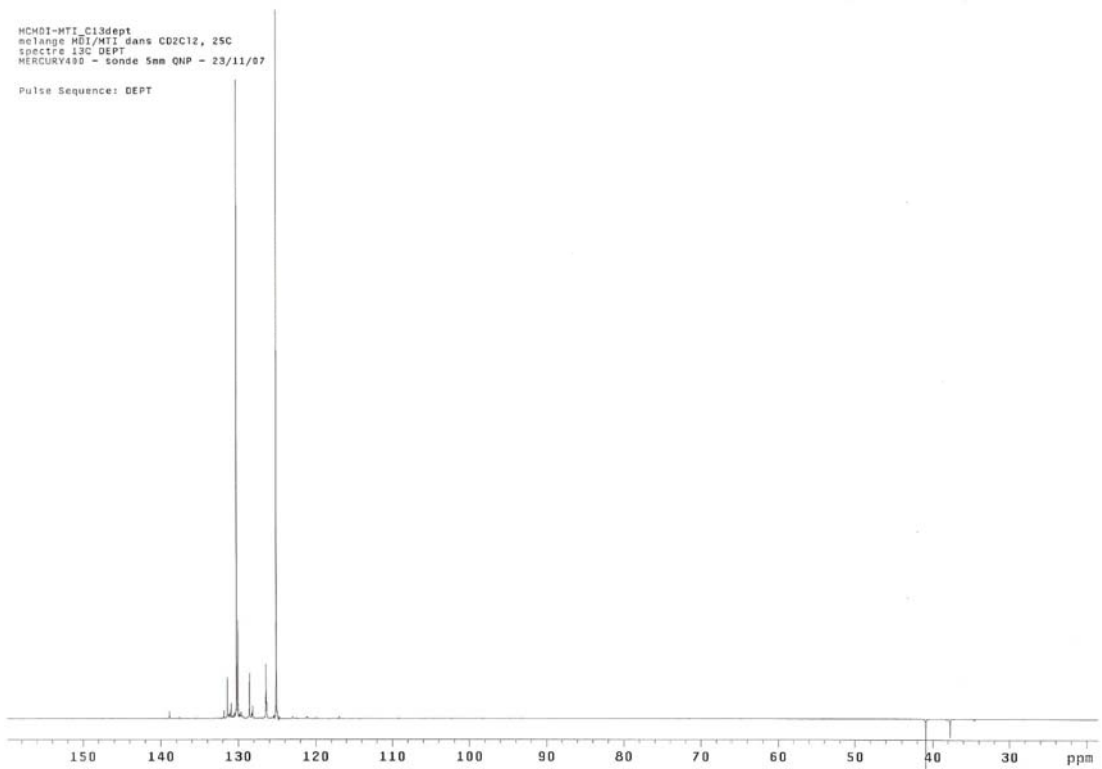
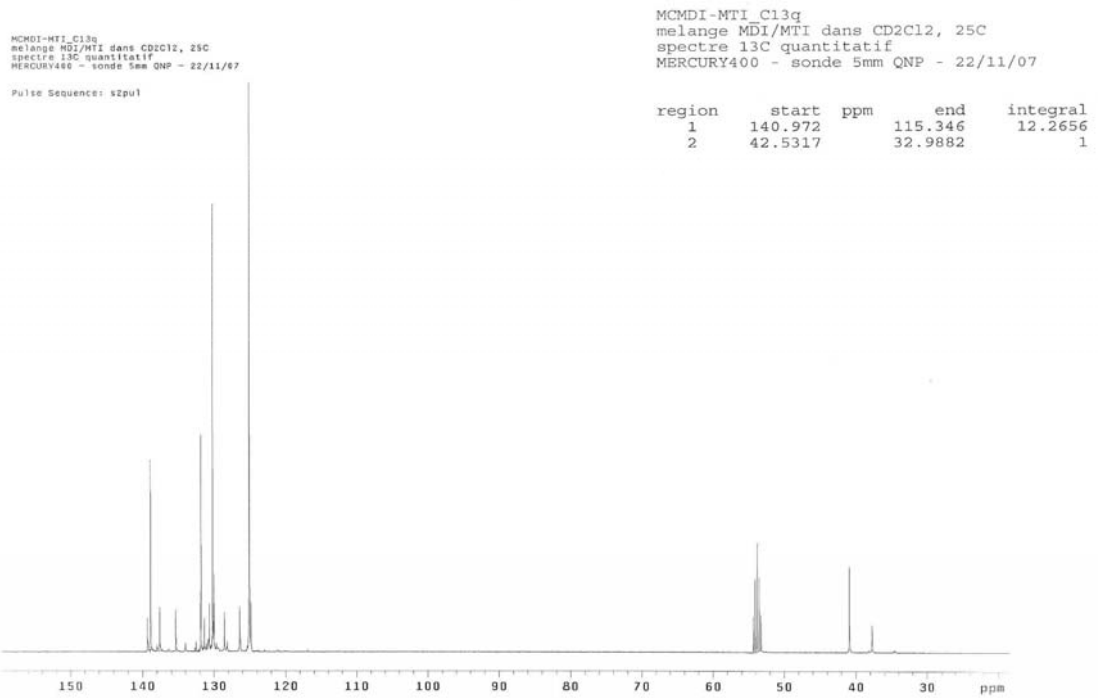


Figura 25 - Espectro de RMN de ^{13}C e RMN de ^{13}C DEPT a 400 MHz do isocianato IsoMDIP 92140 em DMSO.

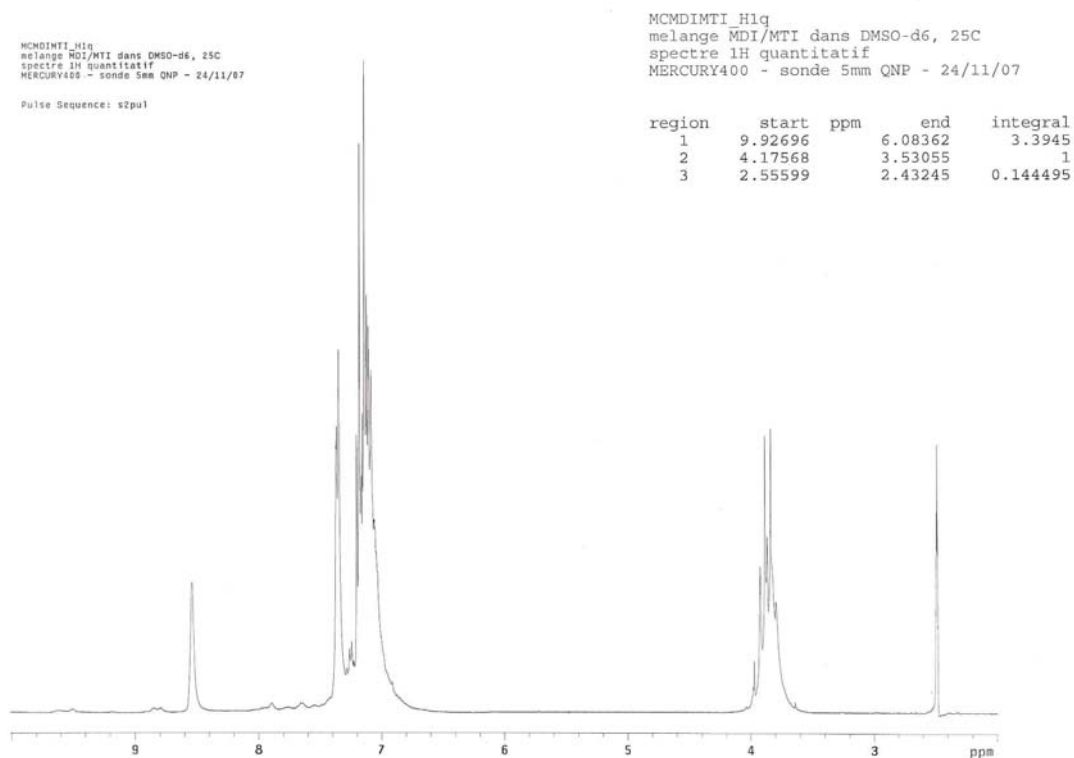


Figura 26 - Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz para o Isocianato IsoMDIP 92140 em DMSO.

A partir das integrais dos sinais de carbonos alifáticos, carbonos aromáticos mais carbono do grupo isocianato, Figura 25, e das respectivas integrais dos sinais de hidrogênios alifáticos e aromáticos, Figura 26, encontrou-se a seguinte proporção entre os tipos de carbonos e hidrogênios:

$$(C_{\text{al}}) / (C_{\text{(ar e NCO)}}) = 0,0815$$

$$(H_{\text{al}}) / (H_{\text{ar}}) = 0,2946$$

Ao relacionar os valores da razão encontrada para os tipos de carbono e hidrogênio com a curva da Figura 24, confirmou-se que o composto ISOMDIP 92140 contém a fração de 50% de MDI difuncional e 50% de MDI trifuncional.

De acordo com a composição química encontrada, calculou-se a funcionalidade média, equação 19, e a massa molar média, equação 20, para o isocianato IsoMDIP como sendo de 2,5 e 315,5 g/mol, respectivamente.

$$f_{\text{média}} = (F_{\text{MDI di}} \cdot f_{\text{di}} + F_{\text{MDI tri}} \cdot f_{\text{tri}}) / (F_{\text{di}} + F_{\text{tri}}) \quad (19)$$

$$M = (M_{\text{MDI di}} \cdot f_{\text{di}} + M_{\text{MDI tri}} \cdot f_{\text{tri}}) / (F_{\text{di}} + F_{\text{tri}}) \quad (20)$$

Sendo:

F_{MDI} = fração de isocianato di ou trifuncional

f = funcionalidade do isocianato

M = massa molar do isocianato di ou trifuncional.

2.8 REFERÊNCIAS

Akerholm, M., Hinterstoisser, B., Salmém, L. Characterization of the Crystalline Structure of Cellulose Using Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 339, 569-578, 2004.

Candeias, M. S. G. S. Caracterização de um Polil Viscoelástico e Pesquisa de Inibidores da Formação do 2,4,6 – Tricloroanisol. Estratégia da formação por eliminação de fungos formadores do 2,4,6 – Tricloroanisol. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Técnico. Universidade de Lisboa. Lisboa, Portugal, 2007.

Cao, B., Tschirner, U., Ramaswamy, S., Webb A., 1997. A Rapid Modified Gas Chromatographic Method for Carbohydrate Analysis of Wood Pulps. *Tappi Journal*, 80, 193-197, 1997.

Castanho, C. G. Utilização de Resíduo Fibroso Industrial da Polpação Kraft de Eucalipto para Produção de Papéis. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2002.

Foelkel, C. As fibras dos Eucaliptos e as Qualidades Requeridas na Celulose Kraft para a fabricação de papel. www.ufsm.br/dcfl/seriestecnicas/capitulo_fibras.pdf. Acessado em Julho de 2008.

Goldschmid, O. Ultraviolet Spectra. In: Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H. *Lignins*. New York, Wiley-Interscience, 241-266, 1971.

Gomide, J.L., Colodette, J. L., Oliveira, R. C., Silva, C. M. Caracterização tecnológica para Produção de Celulose da Nova Geração de Clones de *Eucalyptus* do Brasil. *Revista Árvore*, 29, 129-137, 2005.

Gomide, J.L., Demuner, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. *O Papel*, 47(8), 36-38. 1986.

Gu, J - G e Gu, J - D. Methods Currently Used in Testing Microbiological Degradation and Deterioration of a Wide Range of Polymeric Materials with Various Degree of Degradability: A Review. *Journal of Polymer and the Environment*, 13, 65-73, 2005.

Ionescu, M. Chemistry and Tecnology of Polyols for Polyurethanes. Ed. Rapra, Shawbury, 2005.

Machado, G. O., Preparação e Caracterização de CMC e CMC graftizada. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2000.

Reverdy-Bruas, N. Contribution a l'étude des Proprieties Physiques des Structures Fibreuses Compressible: Cas Particulier de Pressage à Impulsion Thermique en Papeterie. Thèse de doctorat. École Française de Papeterie et des Industries Graphiques. Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, França, 2002.

Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., Kim, H. C., Kim, H. Y., Chung, Y. S., Park, W. H., Youk, J. H. Crystalline Structure Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide by Means of X-ray Diffraction and FTIR Spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 340, 2376-2391, 2005.

Passas, R., Eymin, G., Voillot, C., Tarrajat, G., Cauca, G., Khelifi, B. MorFi : Analyseur Morphologique des Fibres, *Récents Progrès en Génie des Procédé*, 15(78), 259-264, 2001.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organics Chemistry. 2nd. ed, Sunders College Publishing, New York, 1996.

Schilling, F.C e Tonelli, A. E. Carbon-13 NMR Determination of Poly(propilene oxide) Microstructure. *Macromolecules*, 19, 1337-1343, 1986.

Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr, A. E., Conrad, G.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Cristallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794, 1959.

Sihtola, H., Kyrklund, B., Laamanen, L., Paleniu, I. Comparasion and Conversion of Viscosity and DP – Values Determined by Diferentes Methods. *Paper och Tra*, 4, 225-232, 1963.

Wistara, N., Zhang X., Yong, R. A. Properties and Treatments of Pulps Recycled Paper. Part II. Surface Properties and Crystallinity of Fibers and Fines. Cellulose, 6, 325-348, 1999.

Yang, L., Heatley, f., Blease, T. G., Thompson, R. I. G. A Study of the Mechanism of the Oxidative Thermal Degradation of Poly(ethylene Oxide) and Poly(propylene oxide) using ^1H and ^{13}C -NRM. European Polymer Journal, 32, 535 – 547, 1996 .

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Caracterizações da amostra RDC

3.1.1 - Caracterização química

O teor de carboidratos e de lignina da amostra RDC é apresentado na Tabela 7. A glicose, o principal monossacarídeo constituinte da celulose, representa 81,0% da composição química do resíduo, enquanto que a xilose, da classe pentose, o monossacarídeo constituinte das hemiceluloses presentes nas árvores folhosas representa 11,3% em massa da amostra RDC. As demais polioses não foram detectadas, o que pode ser atribuído ao baixo teor destes constituintes na madeira de *Eucalyptus grandis* e a eliminação e/ou redução destes a um limite inferior ao limite de detecção dos métodos empregados. De fato, as hemiceluloses das espécies folhosas são constituídas de xilanas que são polissacarídeos baseados no polímero de xilose (Fengel e Wegener, 1988; Kennedy et al., 1996; Gullichsen e Paulapuro, 1999; Rowell, 2005; Hill, 2006). A constituição química de várias espécies de madeira de eucalipto foi estudada por Gomide et al. (2005), onde se constatou que os carboidratos galactose, arabinose e manose representavam cerca de 1% da massa da madeira. Embora a amostra RDC em estudo apresente coloração marrom claro, evidenciando a presença de lignina, a percentagem da mesma no resíduo é de somente 2% em massa.

Tabela 7 - Teor de carboidratos e de lignina quantificados na amostra RDC.

| Carboidratos / % | | | | | Lignina / % | | |
|------------------|--------|-----------|-----------|--------|-------------|-----------|-------|
| Glicose | Xilose | Galactose | Arabinose | Manose | Solúvel | Insolúvel | Total |
| 81,0 | 11,3 | N.D | N.D | N.D | 0,6 | 1,4 | 2,0 |

Obs: N.D = não detectado

A Tabela 8 apresenta os resultados da caracterização química das amostras do resíduo industrial RDC e da polpa de celulose comercial PC. Vale ressaltar que a amostra RDC corresponde a uma amostra de polpa de celulose não branqueada, enquanto que a amostra PC é uma amostra da pasta de celulose branqueada com a mesma origem e morfologia fibrosa que a amostra RDC, ambas as amostras são obtidas a partir da madeira *Eucalyptus grandis*.

A partir da Tabela 8, pode-se observar que a amostra RDC tem o mesmo teor de umidade e de holocelulose que a amostra PC e que o seu teor de alfa celulose e valores de viscosidade, grau de polimerização e massa molar do resíduo são maiores que os respectivos valores encontrados para a amostra PC. Estes últimos resultados podem ser atribuídos ao uso de substâncias oxidantes, por exemplo, o oxigênio, ozônio, dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio (Brasileiro, 1999), no processo de branqueamento da amostra PC. As substâncias oxidantes podem promover uma oxidação e/ou degradação parcial da polpa PC, ocasionando um aumento da sua solubilidade em meio alcalino e/ou a redução do seu grau de polimerização em relação à amostra RDC.

Tabela 8 - Teor de umidade, de holocelulose, alfa-celulose, viscosidade SCAN, grau de polimerização e massa molar das amostras RDC e PC.

| Propriedades químicas | RDC | PC |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| Teor de teor de umidade / % | 7 | 7 |
| Teor de holocelulose / % | 98 | 98 |
| Teor de alfa celulose / % | 96 | 88 |
| Viscosidade SCAN (ml/g) | 718 | 677 |
| DP | 1042 | 977 |
| Massa molar (g / mol) | $1,7 \times 10^5$ | $1,6 \times 10^5$ |

O teor médio de cinzas resultante da combustão de 1 g da amostra RDC foi de 3%. Os elementos químicos inorgânicos encontrados nestas cinzas foram o sódio, magnésio, alumínio, potássio, cálcio e ferro. A presença desses elementos químicos na amostra RDC pode estar relacionada com o cultivo da madeira *Eucalyptus grandis* e/ou com os produtos usados no processo de polpação Kraft. Os teores dos elementos químicos encontrados nas cinzas da amostra RDC são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Teores dos elementos químicos inorgânicos presentes nas cinzas da amostra RDC

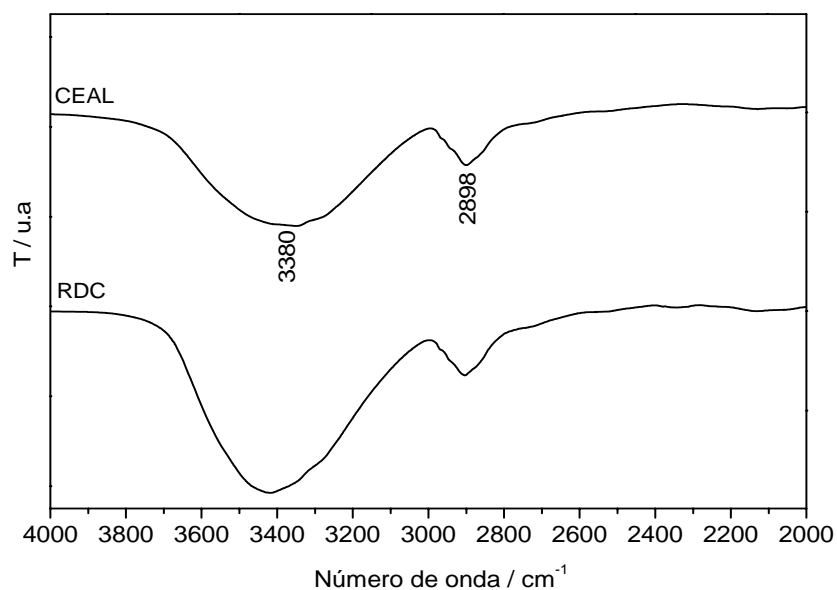
| Elementos químicos na Polpa | Na | Mg | Al | K | Ca | Fe |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Teor / % | 3,49 | 0,06 | 0,07 | 2,32 | 1,91 | 0,03 |

3.1.2 - Caracterização estrutural

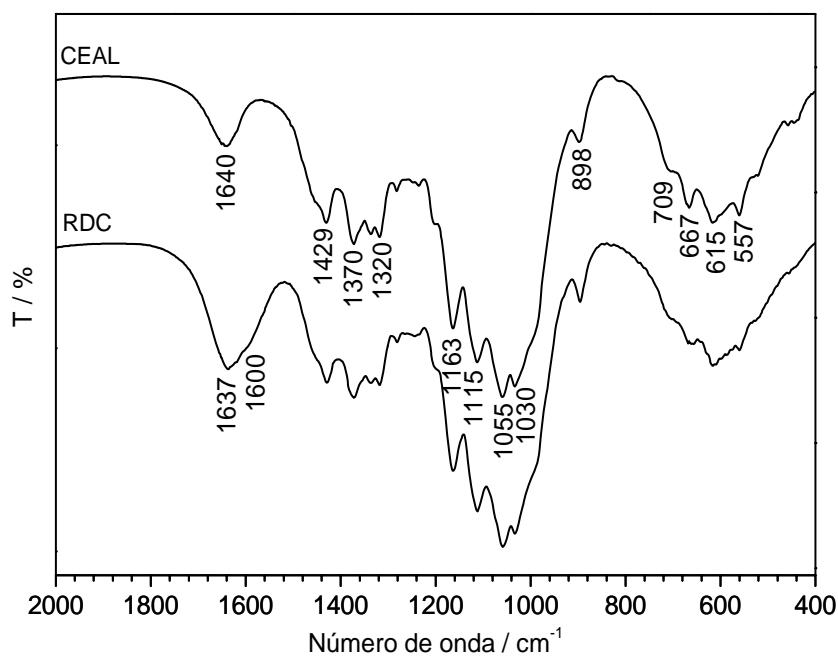
▪ FTIR

Os espectros na região do infravermelho da amostra RDC entre 4000 e 2000 cm^{-1} , Figura 27a, e entre 2000 e 400 cm^{-1} , Figura 27b, é comparado com o espectro de uma celulose da marca Aldrich (CEAL). O espectro de FTIR da amostra referência CEAL, Figura 27a, mostra algumas informações relevantes para a estrutura da celulose como a banda de absorção em 3380 cm^{-1} que é característica de estiramento da ligação O-H. A forte intensidade e largura desta banda podem ser atribuídas a ligações de hidrogênio na molécula de celulose e umidade da amostra devido ao alto caráter hidrofílico da celulose. A presença de umidade é confirmada pela banda de absorção em 1640 cm^{-1} . Esta mesma absorção é observada na amostra RDC, mais intensa, o que pode estar relacionado com a morfologia fibrosa dessa amostra. A banda de absorção em 2898 cm^{-1} é característica de estiramento C-H (Brandrup e Immergut, 1989). Em 1429 cm^{-1} observa-se a banda de deformação característica de grupo metileno alifático CH_2 (Soares et al., 2001). As bandas de absorção observadas em 1370 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de deformação dos grupos C-H e C-OH, respectivamente (Chang e tal, 2002). A absorção em 1163 cm^{-1} é característica da deformação antisimétrica da ligação C-O-C, enquanto que a absorção em 1115 cm^{-1} é típica da deformação simétrica deste grupo (Morales et al., 2004). As bandas em 1055 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} são características da deformação de OH e estiramento do anel envolvendo ligações CO, enquanto que a banda de absorção observada em 898 cm^{-1} é característica de estiramento $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ da ligação β -glicose (Chang e tal, 2002). As bandas de absorção entre 800 e 500 cm^{-1} são atribuídas a deformação fora do plano de OH e/ou CH.

Além das bandas observadas na amostra da celulose padrão Aldrich, a amostra RDC, Figura 27b, apresentou uma absorção em 1600 cm^{-1} na forma de ombro, acoplado ao sinal da banda em 1637 cm^{-1} , a qual pode estar relacionada com a presença de lignina residual na amostra.



(a)



(b)

Figura 27 - Espectros na região do infravermelho para as amostras CEAL e RDC entre 4000 e 2000 cm^{-1} (a) e entre 2000 a 400 cm^{-1} (b).

- **DRX**

A estrutura cristalina, bem como a cristalinidade da celulose, dependem da sua origem. A celulose nativa, em fibras vegetais, adota preferencialmente a estrutura cristalina da celulose I. Durante os tratamentos químicos alcalinos, os materiais não celulósicos, presentes na região intracristalina da cadeia de celulose podem atuar como uma barreira e dificultar o acesso de reagentes a esta região e, desta forma, podem reduzir a probabilidade da conversão da celulose I em celulose II (Sreenivasan et al, 1996). No entanto, durante o processo de cozimento da madeira pelo método Kraft, no qual se emprega uma solução alcalina contendo uma mistura de hidróxido e sulfeto de sódio, pode ocorrer, mesmo que em pequena proporção, a conversão de celulose de estrutura cristalina celulose I em celulose II.

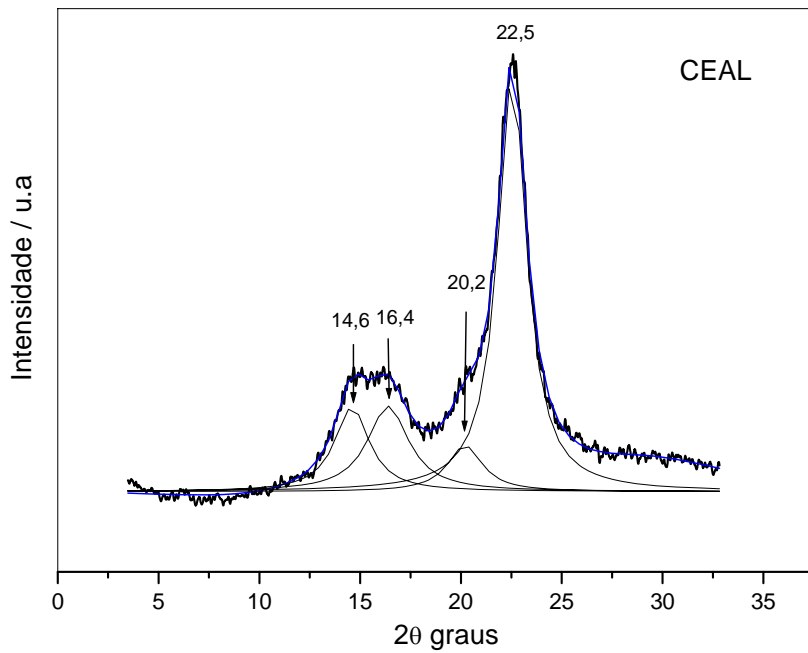
As principais linhas de difração de raios X esperadas para a celulose I e celulose II e os respectivos planos cristalinos são apresentados na Tabela 10 [JCPDS-ICDD Copyright 1991, file 41-473 e 18-1170].

Tabela 10 - Valores em 2θ referentes às intensidades máximas das linhas de difração características da celulose I e da celulose II e os planos cristalinos correspondentes segundo a literatura. Valores obtidos com radiação $K\alpha$ do Cu: 1,54 Å.

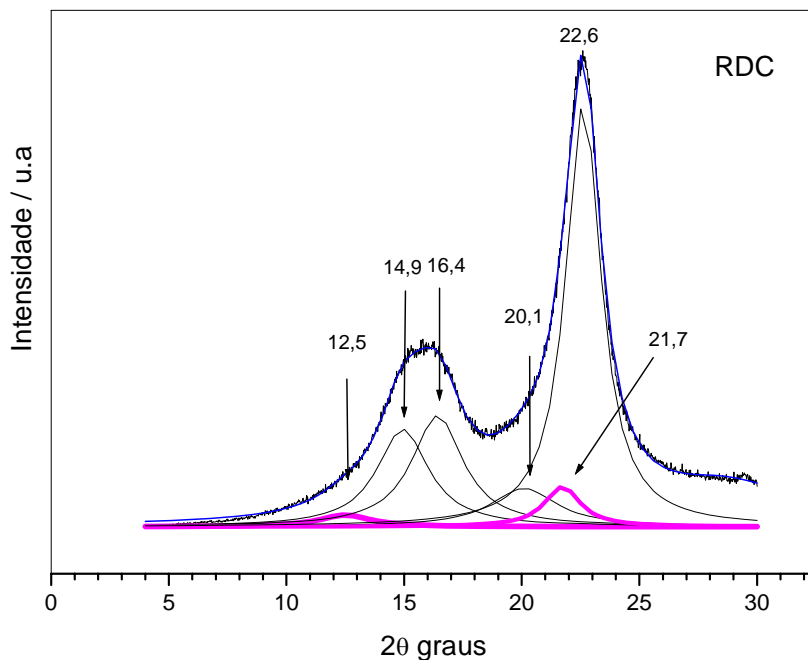
| Estrutura Cristalina | Linha de difração 2θ / graus (Plano cristalino) |
|----------------------|---|
| Celulose I | 14,7 (101); 16,8 (101); 20,5 (021); 22,7 (002) |
| Celulose II | 12,1(101); 20,0 (101); 21,9 (002) |

O difratograma de Raios X para a amostra RDC é apresentado na Figura 28b e comparado com o difratograma da amostra CEAL, Figura 28a.

O difratograma da amostra CEAL, Figura 28a, apresentou linhas de difração características da estrutura cristalina da celulose I em 2θ igual a 14,6; 16,4; 20,2; 22,5 graus. A estrutura cristalina da celulose I também pode ser observada na amostra RDC, Figura 28b, através das linhas de difração em 2θ igual a 14,9; 16,4; 20,1 e 22,6 graus. No entanto, esta amostra também apresentou traços de celulose II, identificada por deconvolução da linha de difração, em 12,4 e 21,7 graus, a qual pode ter sido formada quando a madeira foi submetida ao processo de polpação Kraft. Linhas de difração referentes às substâncias inorgânicas não foram observadas no difratograma de Raios X da amostra RDC.



(a)



(b)

Figura 28 – Difratoformas de Raios X das amostras CEAL (a) e RDC (b). Análise realizada com radiação $K\alpha$ do Cu: 1,54 Å.

3.1.3 - Caracterização térmica através da Termogravimetria – TG

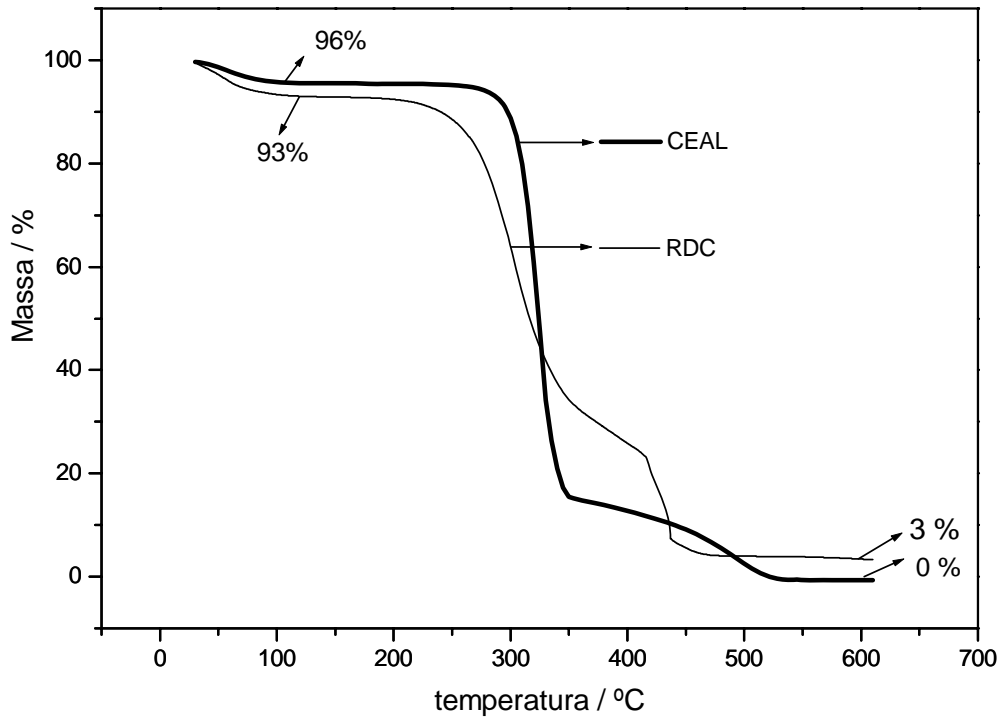
As Figuras 29a e 29b mostram as curvas TG e DTG, respectivamente, para as amostras RDC e CEAL, em atmosfera oxidante, entre a temperatura ambiente e 700 °C.

A análise térmica da amostra CEAL e RDC, Figura 29a, apresenta uma perda de massa entre a temperatura ambiente e a temperatura de 100 °C correspondente a 4 % e 7 % da massa das amostras CEAL e RDC, respectivamente, as quais podem ser atribuídas à água de hidratação. A curva TG da amostra CEAL mostra que a sua decomposição em atmosfera oxidante promoveu a combustão completa da amostra à temperatura de 600°C. Já a amostra RDC apresentou a esta temperatura um resíduo de decomposição igual a 3% da sua massa inicial, o qual corresponde ao teor de cinzas da amostra citado anteriormente (página 65).

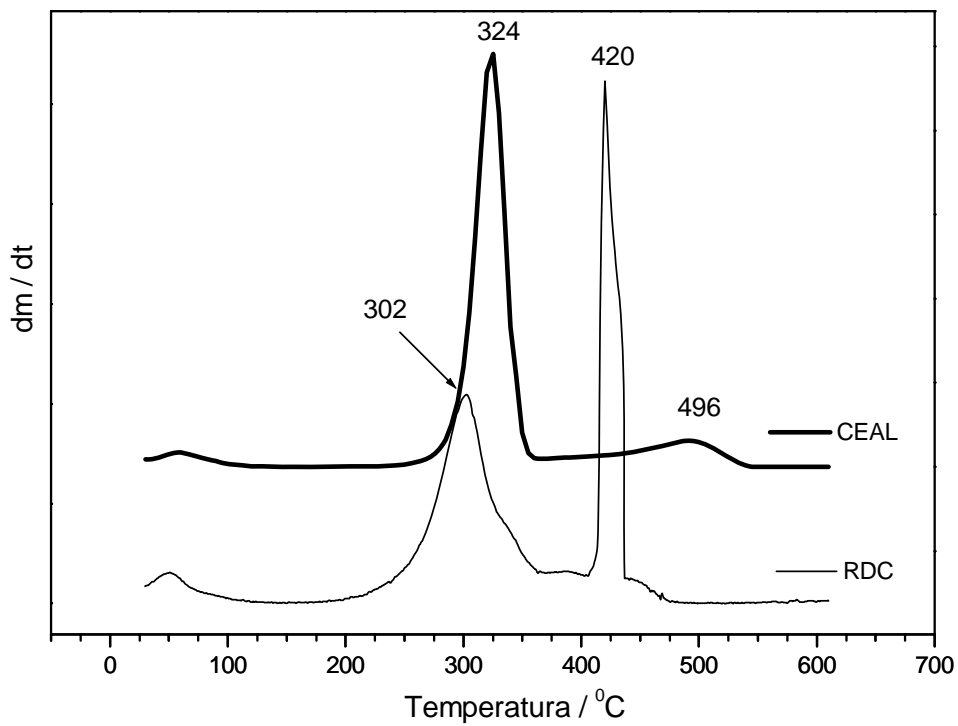
A partir da curva DTG, Figura 29b, observa-se que a amostra CEAL apresentou uma primeira etapa de decomposição com temperatura de máxima razão de degradação em 324 °C, a qual pode ser atribuída à degradação da celulose seguida da formação de carvão. A segunda etapa de decomposição tem temperatura de máxima razão de degradação em 496 °C e é devida à oxidação do carvão formado na etapa anterior, tendo como produto de decomposição final os gases CO₂ e CO (Dollimore e Hoath, 1981).

A amostra RDC também apresentou duas etapas principais de decomposição com temperaturas de máxima razão de degradação em 302 e 420 °C. A menor temperatura de máxima razão de decomposição associada à primeira etapa de decomposição desta amostra pode ser atribuída à presença de material não celulósico, como por exemplo, a hemicelulose e lignina, ambas identificadas como constituintes do resíduo industrial (Tabela 7, página 64) A segunda etapa de decomposição da amostra RDC, atribuída à combustão do resíduo carbonoso formado na etapa anterior também apresentou

temperatura de máxima razão de degradação mais baixa que a amostra CEAL. Pode-se observar também através da curva DTG da amostra CEAL, Figura 29b, que o resíduo carbonoso oxida-se lentamente em produtos voláteis no intervalo de temperatura entre 360 °C e 525 °C. Este processo é acelerado na amostra RDC, ocorrendo em um faixa de temperatura mais estreita, entre 370 °C e 480 °C. Este comportamento sugere que o processo de degradação da segunda etapa de decomposição da amostra RDC está sendo catalisado, o que pode ser atribuído à presença de elementos metálicos no resíduo. A influência de metais no processo de decomposição de polpa Kraft foi estudada por Soares et al. (1995), onde também se empregou como padrão de análise a celulose pura da marca Aldrich. Através do estudo realizado concluiu-se que íons metálicos presentes na polpa Kraft atuam catalisando a oxidação de carvão. Já a influência de metais na decomposição de material ligninocelulósico foi estudada por Pan e Richards (1990). Neste trabalho estudou-se a decomposição térmica da madeira, a qual foi submetida a um tratamento em meio ácido para a retirada de cátions metálicos. Em seguida foram introduzidos íons Potássio e Cálcio na mesma para investigar a influência desses elementos no seu processo de decomposição. O estudo mostrou entre outros resultados, que a baixas temperaturas, o íon potássio atua como catalisador na formação do carvão, enquanto que o íon Cálcio atua retardando algumas das reações de oxidação e, que a altas temperaturas, a oxidação do carvão é catalisada pelo Potássio (Pan e Richards, 1990). Além disso, a segunda etapa de decomposição do resíduo também pode estar sendo influenciada pela presença da lignina residual que corresponde a 2% da sua massa (Tabela 7, página 64).



(a)



(b)

Figura 29 – Curva TG (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante para as amostra CEAL e RDC entre temperatura ambiente e 700 °C.

3.1.4 - Caracterização Morfológica

As características morfológicas obtidas pela análise MorFi da amostra RDC são apresentadas na Tabela 11, onde também são apresentados dados referentes às amostras polpa comercial (PC) e amostra RDC antes e após ser desagregada (RDCd). Como citado anteriormente, utilizou-se um moinho de facas com malha de tamização para desagregar as fibras da amostra RDC e facilitar o seu processamento com os demais reagentes da espuma.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 11, pode-se dizer que o comprimento médio das fibras para a amostra RDC é característico de fibras curtas oriundas de madeiras duras, como o *Eucalyptus grandis*. A razão entre o comprimento (C) e o diâmetro (D) da fibra RDC e a percentagem de curvatura desta amostra são maiores do que os valores encontrados para a fibra da polpa comercial. Já a porcentagem de elementos finos na superfície da amostra PC é superior à percentagem de elementos finos na superfície da amostra RDC, o que pode estar relacionado com algum dano causado à fibra PC ao longo do processo de branqueamento da polpa. A partir da Tabela 11, observa-se que a amostra RDC não teve uma alteração do valor de comprimento médio das fibras após ter sido submetida ao processo de desagregação no moinho de facas, dando origem a amostra RDCd. No entanto, a amostra RDCd tem diâmetro médio das fibras inferior ao observado para a amostra RDC e porcentagem de elementos finos em comprimento e em superfície, que correspondem a um aumento de 16 % e 23%, respectivamente, em relação aos respectivos valores encontrados para a amostra RDC, indicando que a desagregação da amostra RDC através do moinho de faca causou a desfibrilação na superfície das fibras de celulose.

Tabela 11 – Características morfológicas das amostras PC, RDC e RDCd obtidas por MorFi.

| Características morfológicas | PC | RDC | RDCd |
|------------------------------------|------|------|------|
| Comprimento ponderado /mm | 0,78 | 0,80 | 0,79 |
| Diâmetro / μm | 21,6 | 20,6 | 20,6 |
| Razão de aspecto C/D | 36 | 39 | 38 |
| Curvatura / % | 6,7 | 7,2 | 7,5 |
| Elementos finos / % em comprimento | 8,9 | 6,2 | 7,2 |
| Elementos finos / % em superfície | 2,4 | 2,1 | 2,6 |

As micrografias das amostras são apresentadas nas Figuras 30a e 30c, para a amostra PC, e Figura 30b e 30d, para a amostra RDC. Não foi observado a partir destas micrografias uma diferença em relação a rugosidade de superfície destas amostras.

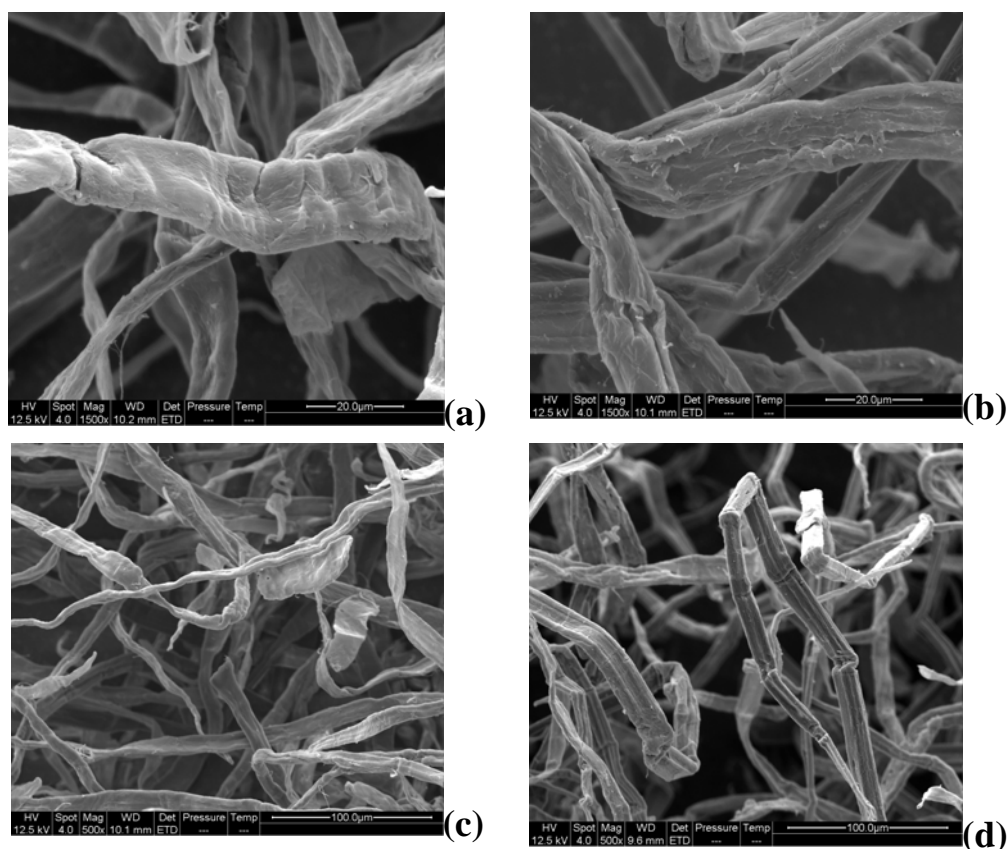


Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PC (a) 1500x, (c) 500x e RDCd (b)1500x, (d) 500x.

3.1.5 - Caracterização Mecânica

Os resultados da caracterização mecânica das fibras PC, RDC e RDCd são apresentadas nas Figuras 31 e 32.

O módulo e a força na ruptura são influenciados pelo número de ligações interfibrilares estabelecidas na rede de fibras durante a formação da folha de papel (Castanho e Oliveira, 2000). A partir da Figura 31, pode-se observar que a amostra RDC tem valores de módulo elástico e força na ruptura inferior aos respectivos valores encontrados para a amostra PC. A menor resistência mecânica da amostra RDC pode ser associada com a sua maior porcentagem de fibras curvas e/ou com a presença de materiais não celulósicos na polpa, como por exemplo, impurezas sólidas e/ou lignina, as quais podem interferir nas interações interfibrilares durante a formação da folha de papel. A resistência da fibra RDC aumentou depois que a fibra foi desagregada, o que pode ser atribuído ao aumento de elementos finos em superfície e em comprimento da amostra (Tabela 11, página 75) e/ou com a redução de impurezas sólidas da polpa, como pedaços de madeira não cozida e/ou de carvão.

Quando a resistência a tração foi avaliada como uma propriedade intrínseca da fibra individual, a partir do índice de tração Zero Span e alongação na ruptura (LRO), observou-se que a amostra RDC, antes e depois da desagregação das fibras de celulose, tem resistência mecânica similar a resistência mecânica da amostra PC considerando os erros experimentais das amostras, Figura 32. Em ambas as amostras a resistência à tração está dentro da faixa de resistência esperada para as fibras curtas de eucalipto (90 – 160 Nm/g) (Forelk, 2008).

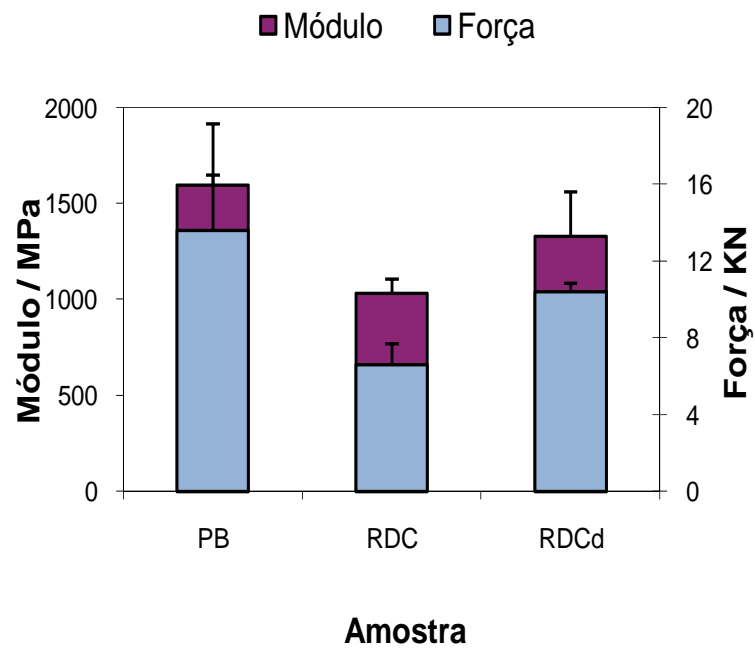


Figura 31 – Módulo e Força na ruptura das fibras PC, RDC e RDCd referentes à rede de fibras na folha de papel.

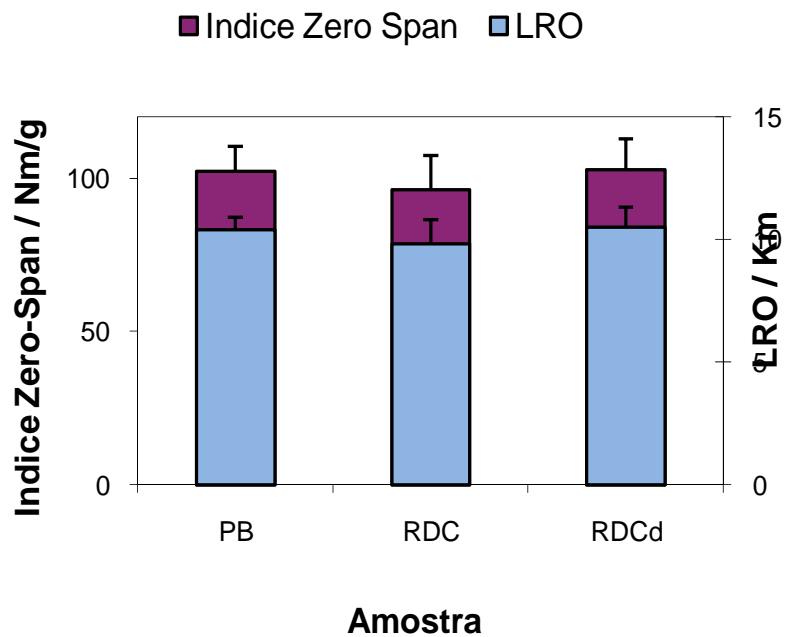


Figura 32 – Índice Zero-Span e LRO das fibras PC, RDC e RDCd referentes à resistência intrínseca da fibra individual.

3.1.6 - Conclusões Parciais

A caracterização da amostra RDC mostrou que a sua composição química é principalmente de carboidratos, os quais correspondem a mais de 90% em massa da amostra, somente 2% de lignina e 3 % em massa de matéria inorgânica. A amostra RDC tem a estrutura cristalina da celulose I, no entanto, esta amostra também apresentou linhas de difração em 12,5 e 21,7 graus, que podem ser atribuídas à presença da fase polimórfica da celulose II. Esta fase pode ter sido formada quando a madeira foi submetida ao processo de polpação Kraft, onde se emprega uma solução alcalina, contendo uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. As curvas TG e DTG da amostra RDC apresentaram duas etapas de decomposição, as quais têm temperatura de máxima razão de degradação em 302° e 420 °C, respectivamente. As características morfológicas obtidas pela análise MorFi das amostras PC e RDC mostram que os comprimentos médios das fibras, determinados como sendo de 0,78 e 0,80 mm, respectivamente, são característicos de fibras curtas oriundas de madeiras duras, como o *Eucalyptus grandis*. A caracterização mecânica da amostra RDC em relação a resistência à tração da rede de fibras na folha de papel mostrou que esta amostra é mecanicamente menos resistente que a polpa de celulose branqueada (PC), enquanto que a resistência à tração como uma propriedade intrínseca da fibra individual mostrou que a polpa RDC tem resistência mecânica similar a da polpa de celulose comercial e ambas as amostras tem o índice de tração Zero Span dentro da faixa esperada para folhas de papéis secas preparadas com fibra de *Eucalyptus grandis* (90 - 160 Nm/g). Após ser desagregada a polpa RDC apresentou um aumento da sua resistência mecânica em relação rede de fibras na folha de papel, o que pode ser associado com a desfibrilação da superfície da fibra e/ou redução de impurezas sólidas da polpa. Em ambos

os casos, aumentam as interações por ligações de hidrogênio na rede de fibras que se formam no papel.

3.2 - Caracterização da amostra RDC após a mercerização

3.2.1 - Caracterização química

A caracterização química quanto ao teor de teor de umidade, carboidratos, alfa celulose, viscosidade, grau de polimerização e massa molar da amostra RDC após o tratamento alcalino em NaOH nas concentrações de 1, 5 e 10 % m/m, é apresentada na Tabela 12 e comparada com os respectivos resultados da amostra RDC não tratada.

A partir da Tabela 12 observa-se que o tratamento da fibra RDC em solução alcalina não causou uma alteração do seu teor de umidade. O teor de carboidratos, obtido no teste de holocelulose e de alfa celulose são menores que os teores de holocelulose e alfa celulose da polpa RDC. Estes testes indicam respectivamente a solubilização de carboidratos e o teor de celulose insolúvel em solução alcalina a 17,5 % m/m de NaOH. Já os valores obtidos para a viscosidade SCAN, massa molar e grau de polimerização das amostras RDC1 e RDC5 são próximos dos respectivos valores encontrados para a amostra RDC, o que sugere que a mercerização, realizada com a solução alcalina a 1 e 5 % m/m de NaOH não tem um efeito degradativo na estrutura polimérica da amostra RDC. Observa-se também, a partir da Tabela 12, que a massa molar do resíduo industrial RDC sofreu uma redução significativa após a mercerização em solução de NaOH a 10% m/m, indicando que a amostra RDC sofreu degradação por hidrólise devido a concentração da solução alcalina.

Tabela 12 – Teor de umidade, holocelulose, alfa celulose e valores da viscosidade SCAN, grau de polimerização e massa molar das amostras RDC, RDC1, RDC5 e RDC10.

| Propriedades químicas | RDC | RDC1 | RDC5 | RDC10 |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Teor de teor de umidade / % | 93 | 92 | 93 | 92 |
| Teor de holocelulose / % | 98 | 95 | 96 | 95 |
| Ter de alfa celulose / % | 96 | 93 | 90 | 87 |
| Viscosidade SCAN / ml/g) | 718 | 715 | 724 | 543 |
| DP | 1042 | 1037 | 1052 | 766 |
| Massa molar / g / mol | $1,7 \times 10^5$ | $1,7 \times 10^5$ | $1,7 \times 10^5$ | $1,2 \times 10^5$ |

3.2.2 - Caracterização estrutural

▪ FTIR

A caracterização estrutural através da espectroscopia na região do infravermelho entre 4000 e 2000 cm^{-1} e 2000 e 400 cm^{-1} para a amostra RDC, antes e após o tratamento em solução de hidróxido de sódio, é apresentada nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Através das Figuras 33 e 34 não se observou nenhuma alteração nas bandas de absorção características da estrutura da celulose. Observa-se nos espectros das amostras RDC1, RDC5 e RDC10 a ausência da banda em forma de ombro em 1600 cm^{-1} , presente no espectro da amostra RDC antes da sua mercerização, o que pode ser atribuído à eliminação da lignina residual devido ao tratamento da amostra em meio alcalino.

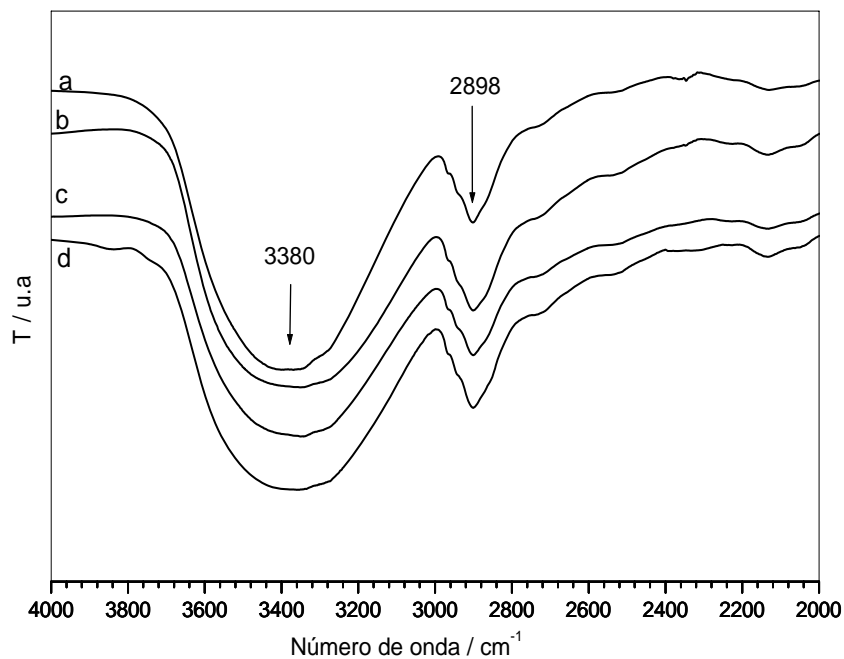


Figura 33 – Espectros na região do infravermelho entre 4000 a 2000 cm⁻¹ para as amostras RDC (a), RDC1 (b), RDC5 (c) e RDC10 (d).

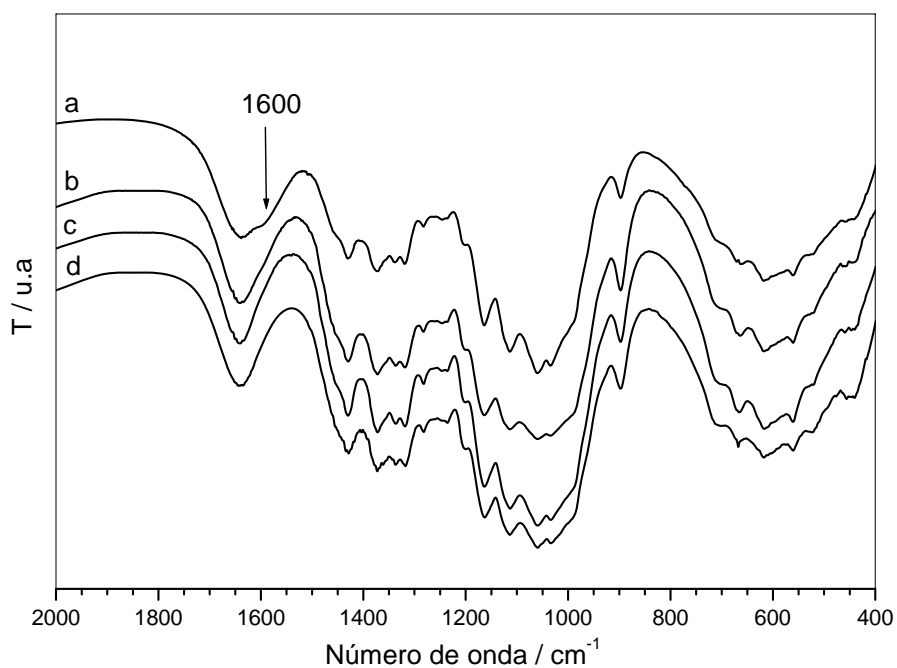


Figura 34 – Espectros na região do infravermelho entre 2000 a 400 cm⁻¹ para as amostras RDC(a), RDC1(b), RDC5(c) e RDC10 (d).

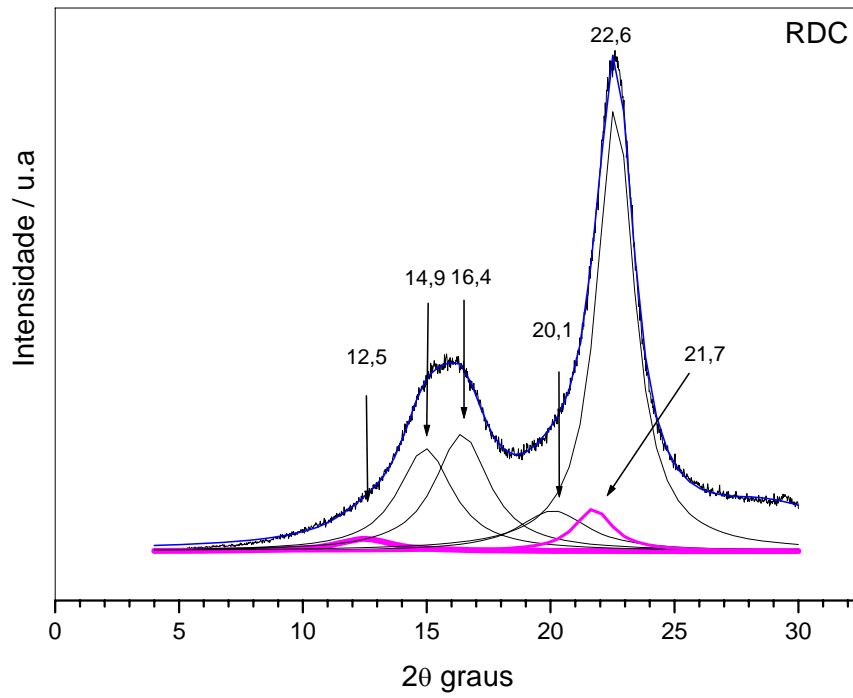
- **DRX**

Os difratogramas de Raios X para a amostra RDC antes e após o tratamento alcalino são apresentados para as amostras RDC e RDC1, Figura 35 e para as amostras RDC5 e RDC10, Figura 36, enquanto que, os valores de 2θ referentes às linhas de difração destas amostras e as respectivas atribuições são apresentados na Tabela 13.

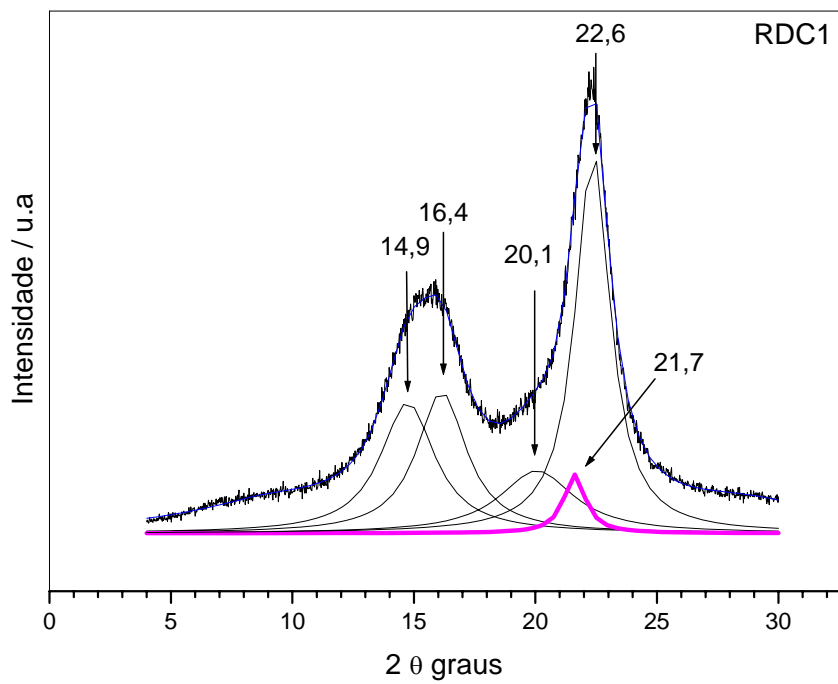
As linhas de difração características da fase cristalina da celulose I observadas nos ângulos 2θ iguais a 14,9; 16,4; 20,1; e 22,6 graus e as linhas de difração características da fase cristalinas celulose II são observadas nos ângulos 2θ iguais a 12,5 e 21,7 graus no difratograma da amostra RDC na Figura 35a, também são observadas nos difratogramas das amostras RDC5, Figura 36a, e amostra RDC10, Figura 36b. A amostra RDC1 na Figura 35b apresentou as mesmas linhas de difrações zvque as demais amostras mercerizadas, mas não foi identificada, através da deconvolução da linha de difração desta amostra, a linha de difração referente ao plano cristalino 101 da celulose II, esperado próximo de 12,1 graus (Tabela 10, página 68).

A partir dos difratogramas de Raios X das amostras RDC, RDC1, RDC5 e RDC10, calculou-se os respectivos graus de cristalinidade seguindo o procedimento descrito no item 2.2.19 (pagina 31), cujos valores são apresentados na Tabela 14. Observou-se, a partir destes valores, que o tratamento alcalino da fibra RDC em hidróxido de sódio a 1 e 5 % m/m resultou em amostras com grau de cristalinidade menores que a polpa RDC, amostras RDC1 e RDC5, enquanto que, o tratamento da fibra em NaOH a 10 % m/m resultou numa amostra com cristalinidade superior a cristalinidade das amostras RDC1 e RDC5 e similar a cristalinidade da amostra RDC. Associando estes resultados com os resultados apresentados na Tabela 12 (página 81), pode-se sugerir que o tratamento da fibra RDC em solução alcalina a 1% e 5% m/m de NaOH pode estar promovendo a conversão parcial da

estrutura cristalina celulose I em celulose amorfa ao mesmo tempo em que pode estar ocorrendo a conversão parcial de celulose cristalina celulose I em celulose II, sem a degradação significativa da polpa, uma vez que o grau de polimerização e massa molar dessas amostras são similares aos respectivos valores encontrados para a amostra RDC. Já o tratamento alcalino da amostra RDC em solução básica a 10% m/m de NaOH, o qual promoveu uma redução considerável da massa molar e grau de polimerização da fibra RDC, pode estar relacionado com a conversão parcial da estrutura cristalina celulose I em celulose II, e hidrólise parcial de celulose amorfa e/ou celulose cristalina, sendo que os domínios amorfos podem ser mais susceptíveis ao ataque de solventes que os domínios cristalinos.

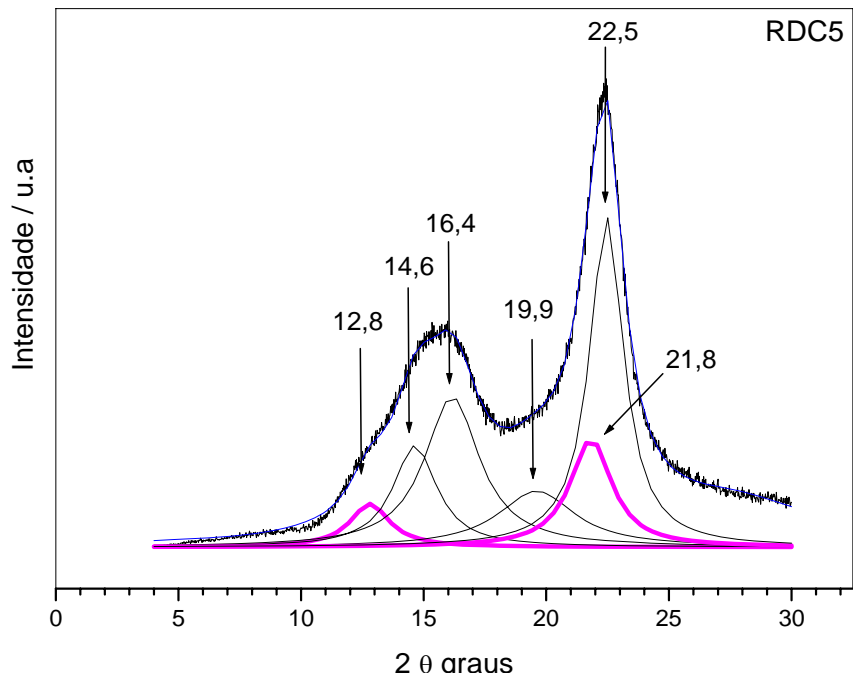


(a)

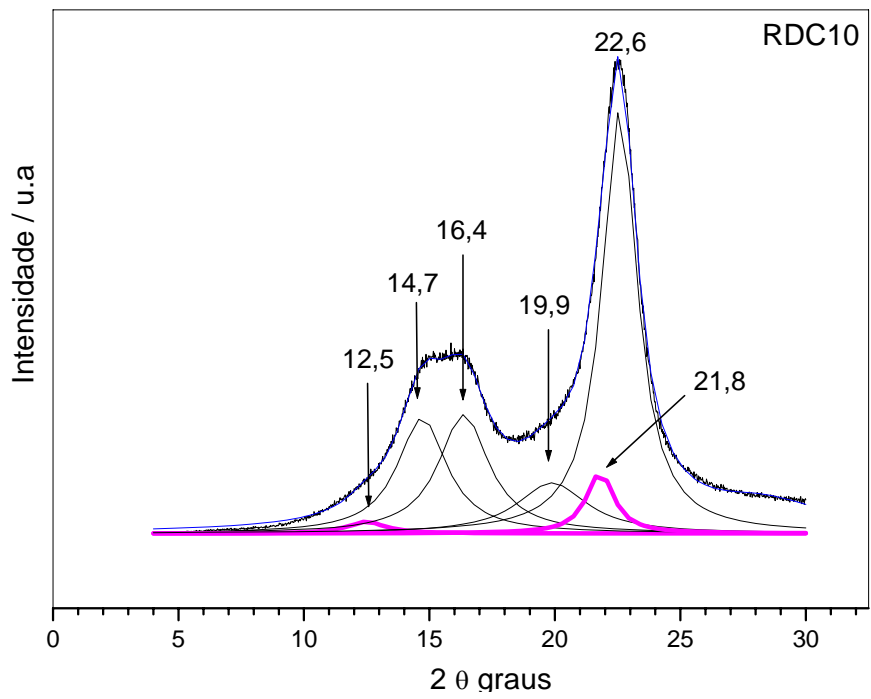


(b)

Figura 35 - Difratogramas de Raios X para as amostras RDC (a) e RDC1(b). Valores obtidos com radiação $K\alpha$ do Cu: $1,54 \text{ \AA}$



(a)



(b)

Figura 36 - Difrátogramas de Raios X para as amostras RDC5 (a) e RDC10 (b). Valores obtidos com radiação $K\alpha$ do Cu: 1,54 Å.

Tabela 13 - Valores em 2θ referentes a intensidades máxima das linhas de difração das amostras RDC, RDC1, RDC5 e RDC10 e as respectivas tentativas de atribuição.

| Linhas de difração (2θ / graus) | | | | atribuição |
|---|------|------|-------|------------|
| RDC | RDC1 | RDC5 | RDC10 | |
| 12,5 | -- | 12,8 | 12,5 | celuloseII |
| 14,9 | 14,7 | 14,6 | 14,7 | celuloseI |
| 16,4 | 16,1 | 16,2 | 16,4 | celuloseI |
| 20,1 | 20,0 | 19,8 | 19,9 | celuloseI |
| 21,7 | 21,6 | 21,8 | 21,8 | celuloseII |
| 22,6 | 22,6 | 22,5 | 22,6 | celuloseI |

Tabela 14 - Grau de cristalinidade (GC) das amostra RDC antes e após a mercerização.

| Amostra | RDC | RDC1 | RDC5 | RDC10 |
|---------------------|-----|------|------|-------|
| GC (DRX) (%) | 80 | 76 | 74 | 79 |

3.2.3 - Caracterização térmica através da Termogravimetria - TG

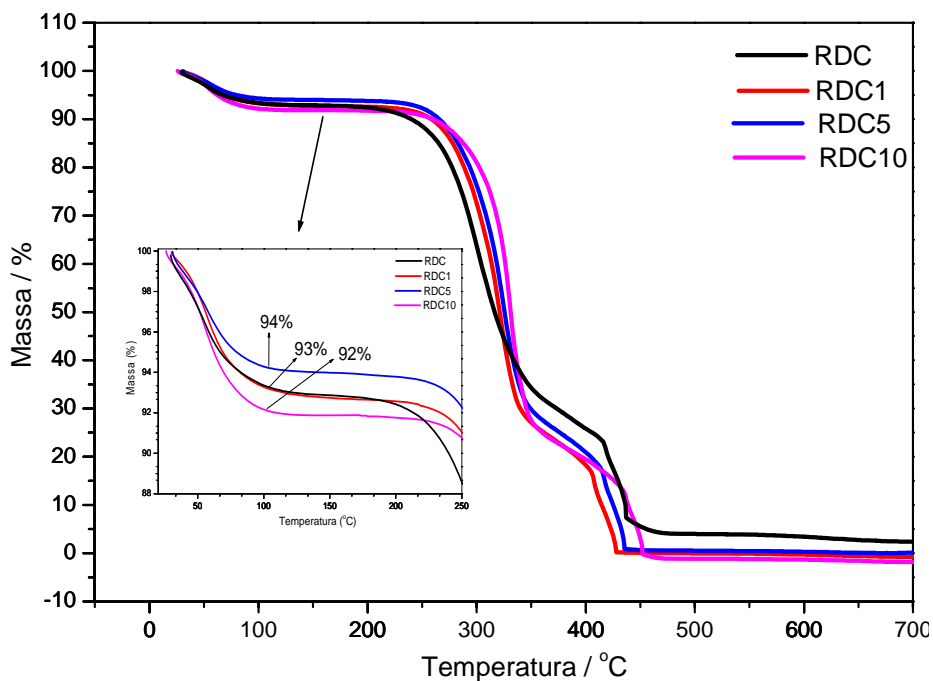
A Figura 37 apresenta as curvas TG e DTG da amostra RDC antes e após a sua mercerização em soluções alcalinas nas concentrações de 1, 5 e 10 % m/m de NaOH, em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 700 °C. As temperaturas de máxima razão de degradação associadas às etapas de decomposição destas amostras são apresentadas na Tabela 15.

A curva TG da amostra RDC antes e após a mercerização, Figura 37a, apresenta uma perda de massa entre a temperatura ambiente e a temperatura de 100 °C correspondente a 7 % para a amostra RDC e RDC1, 6% para a amostra RDC5 e 8 % para a amostra RDC10 que podem ser atribuídas a perda de umidade. A curva TG também mostra que o processo de degradação da amostra RDC não foi alterado após a sua mercerização.

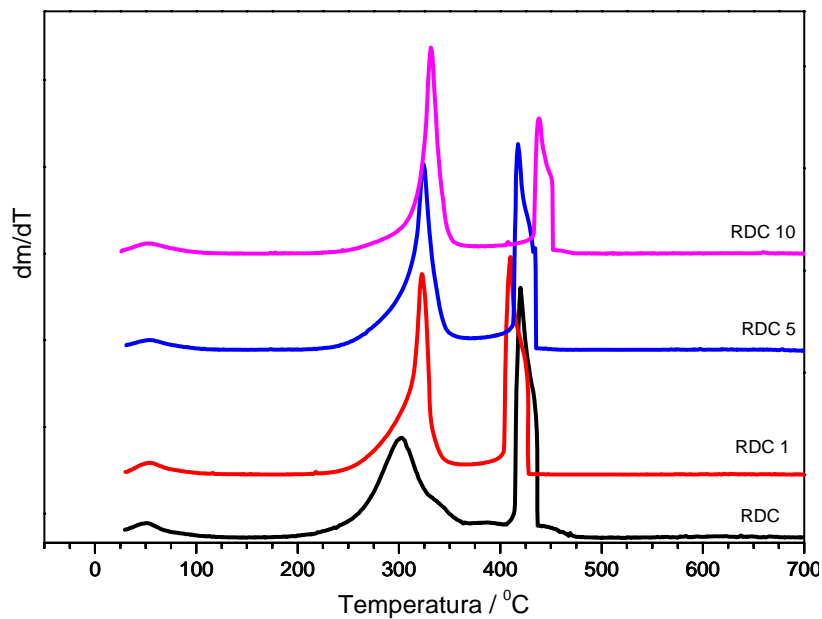
Comparando as curvas DTG das amostras RDC1, RDC5 e RDC10 com a curva DTG da amostra RDC, Figura 37b, observa-se que a primeira etapa de degradação destas amostras tem temperaturas de máxima razão de degradação maiores que o observado para a amostra RDC não mercerizada, Tabela 15. Este resultado indica um aumento da estabilidade térmica do resíduo industrial como consequência do tratamento alcalino, o que pode ser atribuído à eliminação de lignina residual e/ou hemicelulose da amostra RDC quando a mesma foi submetida ao tratamento básico.

Tabela 15 - Temperatura de máxima razão de degradação para as amostras RDC, RD1 e RDC 5 e RDC10 comparadas a amostra RDC.

| Amostra | Temperatura de máxima razão de degradação / °C | |
|---------|--|----------|
| | 1ª etapa | 2ª etapa |
| RDC | 302 | 421 |
| RDC1 | 322 | 409 |
| RDC5 | 325 | 417 |
| RDC10 | 332 | 438 |



(a)



(b)

Figura 37 - Curvas TG (a) e DTG (b) em atmosfera oxidante entre a temperatura ambiente e 800 °C para as amostras RDC, RDC1, RDC5 e RDC10.

3.2.4 - Caracterização morfológica

A caracterização morfológica da amostra RDC antes e após a mercerização é apresentada na Tabela 16. Os resultados mostram que o tratamento alcalino da amostra RDC não aumentou a porcentagem de fibras curvas nas amostras resultantes do tratamento, amostras RDC1, RDC5 e RDC10. A amostra RDC1 teve um aumento de 16% e 7%, de elementos finos em comprimento e em superfície, respectivamente, em relação à amostra RDC. O mesmo não foi observado para as amostras RDC5 e RDC10.

Tabela 16 - Comparação entre as características morfológicas da amostra RDC com as amostras RDC1, RDC5 e RDC10.

| Características morfológicas | RDC | RDC1 | RDC5 | RDC10 |
|-----------------------------------|------|------|------|-------|
| Comprimento ponderado / mm | 0,78 | 0,77 | 0,77 | 0,76 |
| Diâmetro / μm | 20,6 | 20,6 | 19,8 | 19,8 |
| Razão de aspecto (C/D) | 38 | 38 | 39 | 38 |
| Curvatura / % | 7,5 | 9,5 | 10,3 | 10,4 |
| Elemento finos / % em comprimento | 7,2 | 8,3 | 7,3 | 7,4 |
| Elemento finos / % em superfície | 2,6 | 2,8 | 2,2 | 2,4 |

3.2.5 - Caracterização mecânica

Estudos mostram que o tratamento alcalino da fibra vegetal pode reduzir o seu teor de carboidratos devido a solubilização de hemicelulose e de celulose de baixa massa molar. (Bledzki e Gassan, 1999). Como citado anteriormente, a resistência mecânica, avaliada a partir da resistência à tração da rede de fibras, pode ser influenciada pela porcentagem de fibras curvas e pelo teor de carboidratos da amostra, os quais podem atuar reduzindo as ligações interfibrilares estabelecidas por ligações de hidrogênio na rede de fibras.

A partir da Figura 38 pode-se observar que as amostras mercerizadas apresentaram perda de resistência mecânica em relação a fibra RDC, mas esta perda foi significativa somente quando a amostra RDC foi submetida à mercerização com a solução alcalina contendo NaOH a 10 % m/m, o que pode ser atribuído à redução significativa do grau de polimerização (DP) desta amostra.

Avaliando-se a resistência mecânica da amostra RDC a partir da resistência à tração da fibra individual, observa-se que a perda de resistência mecânica do resíduo industrial após a mercerização não foi significativa, uma vez que as amostras RDC1, RDC5 e RDC10 apresentaram valores de largura até o rompimento (LRO) e índice Zero Span próximo do encontrado para a amostra RDC, Figura 39, considerando os respectivos erros experimentais. Como citado anteriormente, a amostra RDC10 apresentou uma baixa resistência mecânica em relação a rede de fibras na folha de papel, Figura 38a. Esperava-se que esta amostra também apresentasse uma baixa resistência mecânica em relação à fibra individual. A boa resistência mecânica apresentada por esta amostra, apesar do seu baixo grau de polimerização, como propriedade da fibra individual em relação às amostras RDC1 e RDC5, pode estar relacionada com a eliminação de fase amorfa do material durante o tratamento alcalino e com o seu grau de cristalinidade (79%). A presença de uma maior proporção de fase cristalina na amostra indica um maior conteúdo de regiões ordenadas de microfibrilas de celulose, o que pode conferir à fibra individual uma maior resistência à tração.

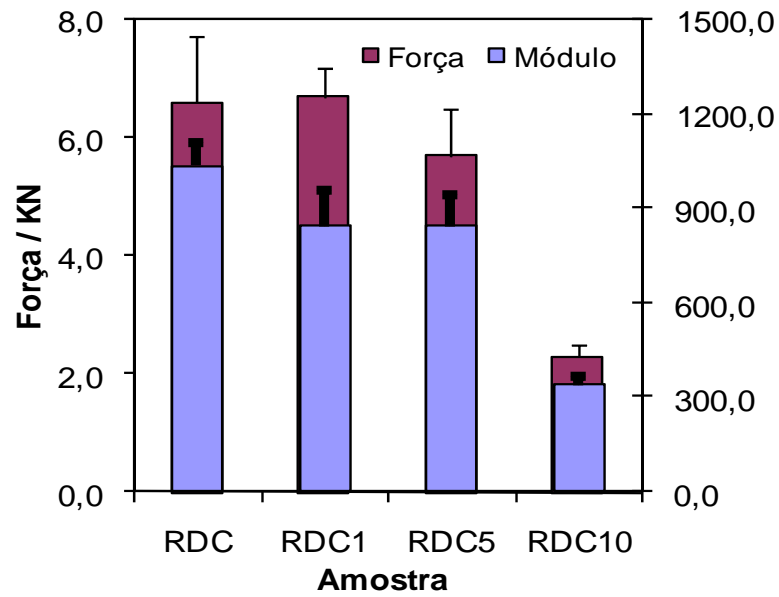


Figura 38 – Módulo e Força na ruptura da fibra RDC não tratada e desagregada e fibra tratada e desagregada: RDC1, RDC5 e RDC10.

(a)

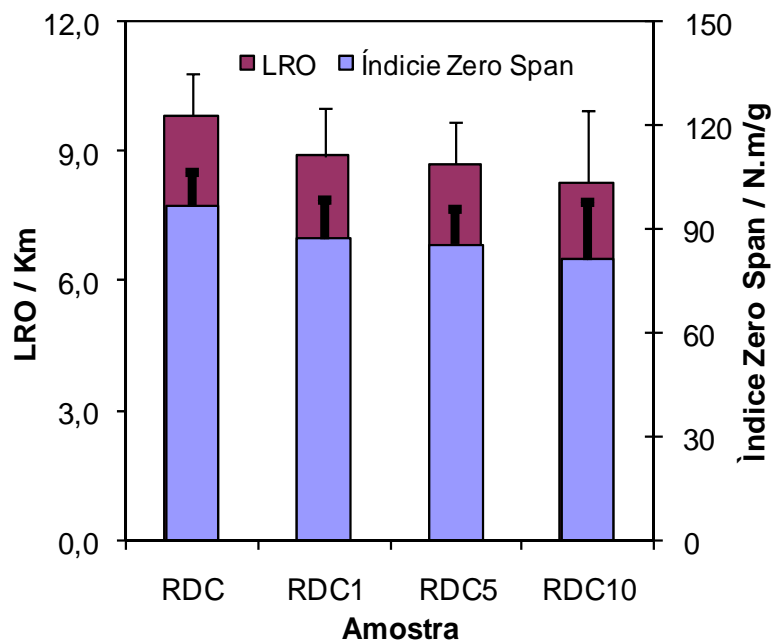


Figura 39 - LRO e índice Zero-Span da fibra RDC não tratada e desagregada e fibra tratada e desagregada: RDC1, RDC5 e RDC10 .

3.2.6 - Conclusões Parciais

A caracterização química das amostras RDC1, RDC5 e RDC10, obtidas após a mercerização da polpa RDC em solução de NaOH a 1, 5 e 10 % m/m, respectivamente, mostrou que a mercerização do resíduo industrial promoveu a redução do seu teor de carboidratos e aumentou a sua solubilização em solução de NaOH a 17,5 % m/m. A mercerização da polpa RDC com a solução de NaOH a 10% m/m, promove a degradação por hidrólise da amostra, o que foi evidenciado, por exemplo, a partir do valor da massa molar da amostra RDC10, calculada como sendo $1,2 \times 10^5$ g/mol, a qual corresponde a uma redução de 29 % em relação a massa molar da amostra RDC ($1,7 \times 10^5$ g/mol).

A partir dos espectros na região do infravermelho das amostras RDC1, RDC5 e RDC10, observou-se que a mercerização reduziu e/ou eliminou a lignina residual da amostra RDC, a qual foi identificada no espectro na região do infravermelho do resíduo industrial a partir da banda de absorção em 1600 cm^{-1} .

Quanto à caracterização estrutural por DRX, observou-se que o grau de cristalinidade da polpa tratada com a solução alcalina a 1 e 5 % m/m de NaOH é menor que o grau de cristalinidade da amostra RDC. Este resultado sugere que o tratamento da fibra em meio alcalino, nestas concentrações, pode estar promovendo uma conversão parcial da estrutura cristalina da celulose I e/ou celulose II em celulose amorfa. Já o tratamento alcalino a 10% m/m de NaOH, o qual resultou numa polpa de celulose com maior cristalinidade em relação às amostra RDC1 e RDC5, pode estar promovendo uma conversão parcial da estrutura cristalina da celulose I em celulose II e promovendo a degradação por hidrólise de celulose amorfa.

A análise térmica por termogravimetria mostrou um aumento da estabilidade da amostra RDC após a mercerização, o que pode ser associado com a eliminação de hemicelulose e/ou lignina do resíduo industrial.

A resistência mecânica da amostra RDC antes e após a sua mercerização, quando avaliada como uma propriedade da rede de fibras na folha de papel, mostrou que o tratamento alcalino do resíduo industrial promoveu a redução do módulo elástico do material, obtido como sendo de 1034 ± 72 MPa para a fibra RDC, 845 ± 109 MPa para a fibra RDC1, 841 ± 100 MPa para a fibra RDC5 e 399 ± 30 MPa para a fibra RDC10. A baixa resistência mecânica da fibra RDC10 pode estar relacionada com os seus teores de holocelulose, alfa-celulose e massa molar. No entanto, quando se analisa a resistência mecânica do material, como uma propriedade intrínseca da fibra individual a partir do índice Zero Span, encontrado como sendo de 93 ± 9 N.m/g para a fibra RDC, 82 ± 10 (N.m/g) MPa para a fibra RDC1, 84 ± 11 N.m/g para a fibra RDC5 e 78 ± 16 N.m/g MPa para a fibra RDC10, observou-se que mesmo a amostra RDC10 tem resistência mecânica similar á encontrada para a amostra RDC. A resistência mecânica desta amostra como uma propriedade intrínseca da fibra de celulose, em relação às amostras RDC1 e RDC5, pode estar relacionada com o seu grau de cristalinidade. A degradação por hidrólise da amostra RDC em solução alcalina a 10% m/m de NaOH pode ter ocorrido preferencialmente nas regiões amorfas, aumentando a proporção de fase cristalina no material, e, conseqüentemente, aumentando a resistência à tração da fibra.

3.3 - Caracterização da espuma rígida de poliuretana e das espumas compósitas

3.3.1 - Caracterização da espuma rígida de poliuretana e seus compósitos com a fibra RDC não mercerizada

3.3.1.1 - Caracterização estrutural

Os espectros na região do infravermelho da espuma matriz e seus compósitos são apresentados nas Figuras 40 e 41 nas regiões de 4000 a 2000 cm^{-1} e 2000 a 400 cm^{-1} , respectivamente.

A obtenção do polímero de poliuretana é evidenciada nos espectros da espuma matriz e das espumas compósitas, Figuras 40 e 41, através das bandas características do grupo uretano em 3307 e 1712 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de grupos NH e C=O (Ning et al., 1997) e 1512 cm^{-1} característica da deformação de NH (Pavia et al., 1996; Pardini e Amalvy, 2008).

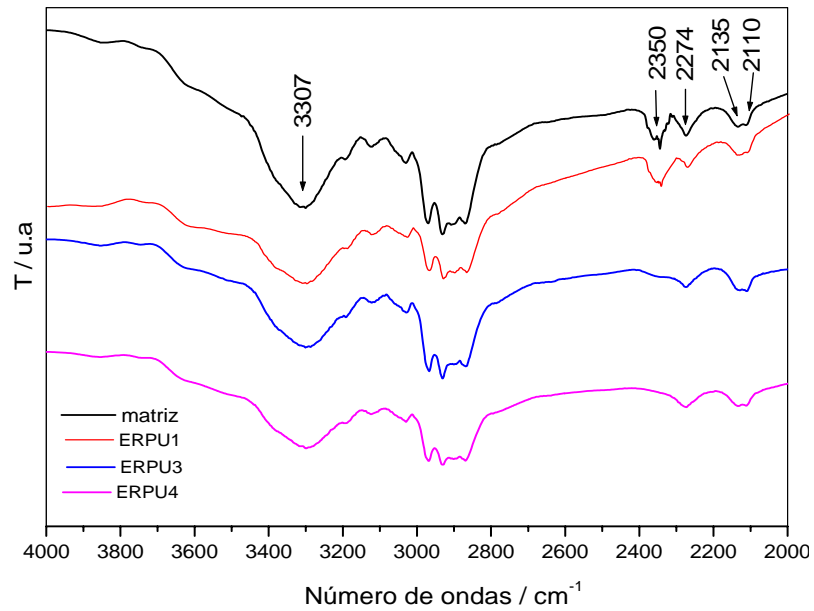
Os espectros dos compósitos ERPU1 a ERPU16 apresentam um pequeno deslocamento da banda de absorção observada na amostra matriz em 1712 cm^{-1} e da banda de absorção em 3307 cm^{-1} para regiões de menor número de onda. Este deslocamento sugere que esteja ocorrendo ligação de hidrogênio entre a matriz polimérica e as fibras de celulose.

Observou-se em todos os espectros das espumas compósitas a obtenção do polímero de poliuretana, mas não foram evidenciadas bandas provenientes da estrutura de celulose, o que pode estar relacionado com a quantidade de fibras na amostra analisada ou a imersão dessas fibras no interior das células da espuma.

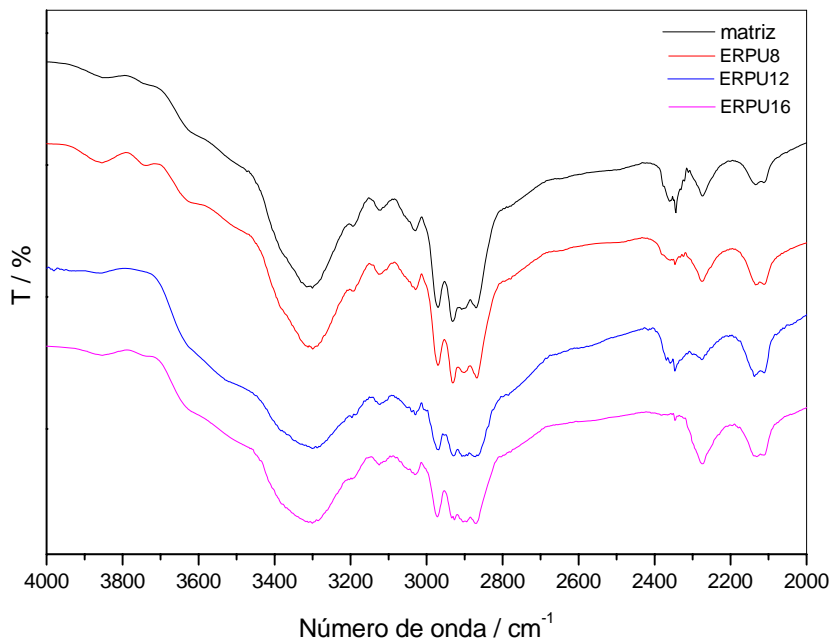
A presença de grupo isocianato é evidenciada pela existência de duas bandas, uma em 2350 cm^{-1} (Hatchett et al., 2007) e outra em 2274 cm^{-1} (Luo et al., 1997) nos espectros

da espuma Matriz e seus compósitos, enquanto que, as bandas de absorção em 2135 e 2110 cm^{-1} são características do grupo carboimida (Hatchett et al., 2007).

Na Tabela 17 são apresentadas as demais bandas de absorção observadas no espectro da espuma matriz e das espumas compósitas representada pela amostra ERPU1, uma vez que, as espumas compósitas apresentaram as mesmas bandas de absorção. Também são apresentadas as tentativas de atribuição destas bandas de absorção seguindo a referência complementar de Pavia (1996).

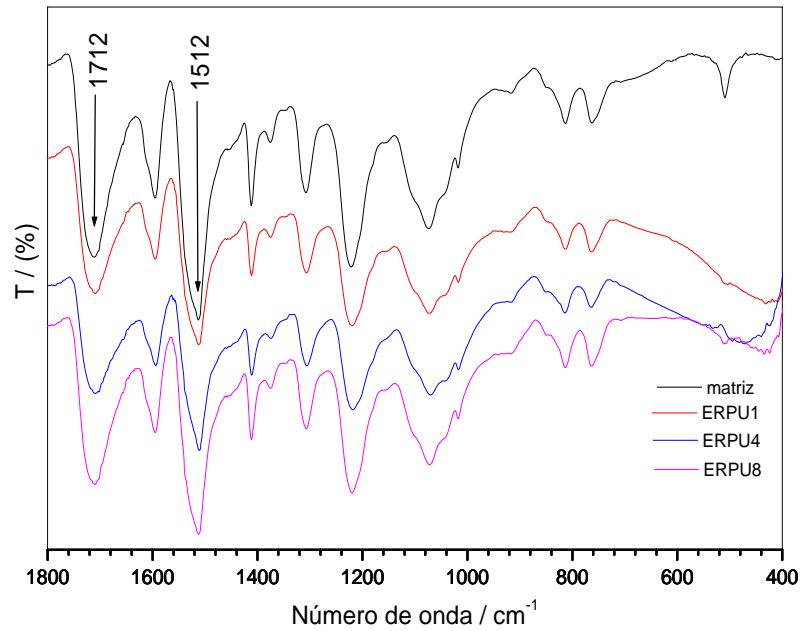


(a)

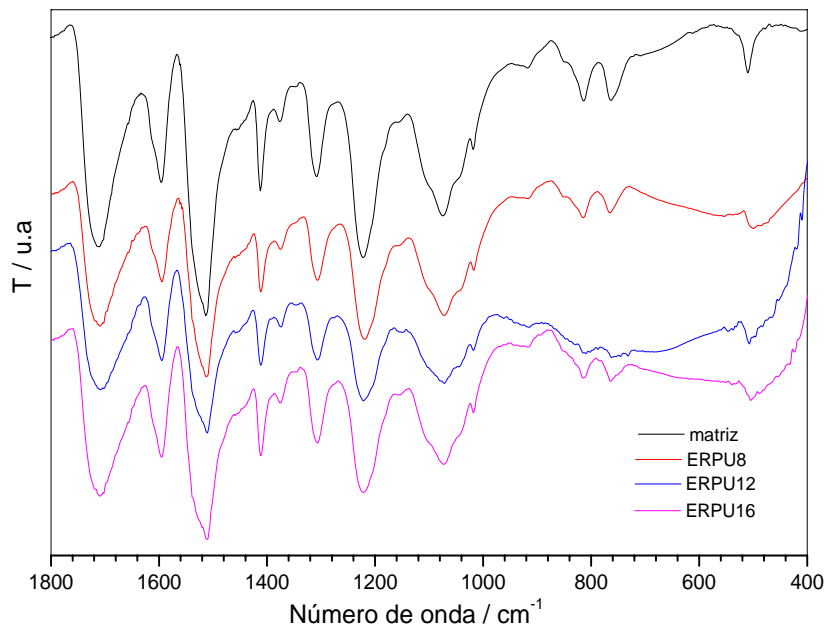


(b)

Figura 40 – Espectros na região do infravermelho entre 4000 a 2000 para a espuma matriz e espumas compósitas ERPU1, ERPU3 e ERPU4 (a) e espuma matriz e espumas compósitas ERPU8, ERPU12 e ERPU16 (b).



(a)



(b)

Figura 41 - Espectros na região do infravermelho entre 2000 e 400 cm^{-1} para a espuma matriz e espumas compósitas ERPU1, ERPU3 e ERPU4 (a) e espuma matriz e espumas compósitas ERPU8, ERPU12 e ERPU16 (b).

Tabela 17 - Bandas de absorção na região do infravermelho para as espumas matriz e da espuma compósita ERPU1 e as respectivas tentativas de atribuição.

| matriz cm ⁻¹ | ERPU1 cm ⁻¹ | Tentativa de atribuição |
|----------------------------|---------------------------|--|
| 3307 | 3303 | v de N-H com ligações de hidrogênio |
| 2971 | 2969 | v assimétrico de C-H ₃ |
| 2929 | 2931 | v assimétrico de CH ₂ |
| 2900 | 2900 | v simétrico de CH ₃ |
| 2868 | 2867 | v simétrico de CH ₂ |
| 2350 | 2350 | v de -N=C=O |
| 2274 | 2274 | v de -N=C=O |
| 2135 | 2134 | v de N=C=N |
| 2110 | 2111 | v de N=C=N |
| 1712 | 1709 | v de C=O de uretano com ligações de hidrogênio |
| 1595 | 1595 | v C=C _{ar} |
| 1512 | 1512 | v de N-H |
| 1412 | 1411 | v de C=C e/ou δ de CH ₂ |
| 1375 | 1375 | v de C=C e/ou δ de CH ₃ |
| 1308 | 1306 | v de C-H |
| 1220 | 1220 | v de C-O-C |
| 1073 | 1071 | v de C-O-C do grupo éter |
| 1040 | 1041 | v de C-O-C do grupo éter |
| 1017 | 1017 | δ de C-N |
| 814 | 811 | δ de CH e/ou N-H |
| 762 | 763 | δ C-H fora do plano |

3.3.1.2 - Caracterização térmica

▪ TG

A curva termogravimétrica TG e a curva DTG em atmosfera oxidante da espuma matriz e das espumas compósitas estão apresentadas na Figura 42 e 43, enquanto que os valores das temperaturas de máxima razão de degradação e as respectivas perdas de massa estão listados na Tabela 18.

Através das Figuras 42 e 43 observa-se que a decomposição térmica da espuma rígida de poliuretana matriz ocorre em duas etapas com temperatura de perda máxima em 314°C e 526 °C, correspondendo à perda de 46 e 51 % de massa, respectivamente, Tabela 18. As espumas compósitas apresentaram comportamento térmico similar ao evidenciado para a espuma matriz, sugerindo que a fibra RDC não alterou a sua estabilidade e processo de degradação térmica.

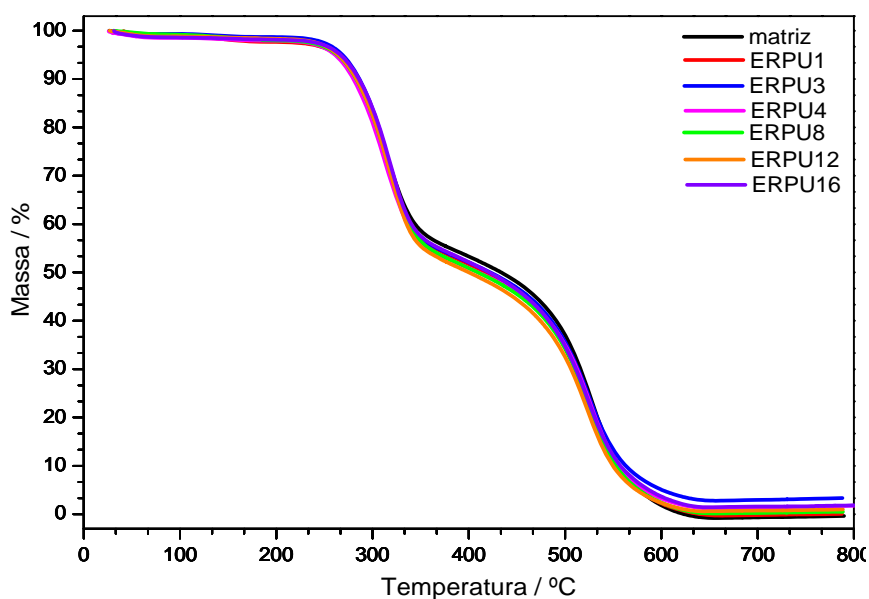


Figura 42 – Curva TG da espuma matriz e espumas compósitas em atmosfera de ar sintético.

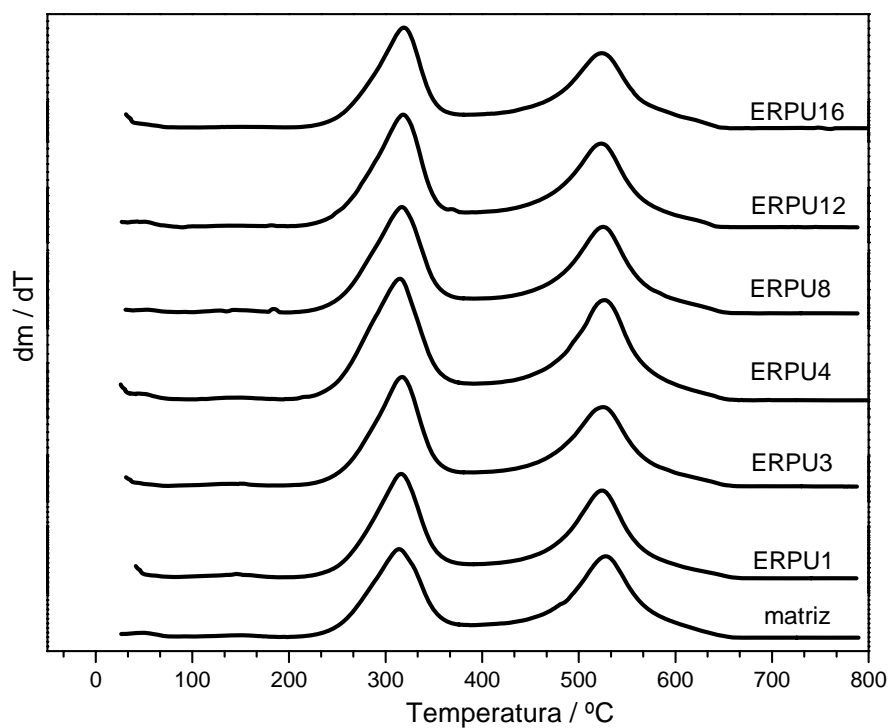


Figura 43 - Curva DTG da espuma matriz e espumas compósitas em atmosfera de ar sintético.

Tabela 18 - Temperatura de máxima razão de decomposição e perda de massa para a espuma matriz e seus compósitos.

| Amostra | Temperatura do máximo de decomposição (°C) | | Perda de massa (%) | |
|---------|--|----------|--------------------|----------|
| | 1ª etapa | 2ª etapa | 1ª etapa | 2ª etapa |
| | Matriz | 314 | 528 | 46 |
| ERPU1 | 316 | 525 | 45 | 53 |
| ERPU3 | 317 | 525 | 47 | 50 |
| ERPU4 | 315 | 527 | 48 | 50 |
| ERPU8 | 317 | 525 | 47 | 51 |
| ERPU12 | 318 | 525 | 47 | 51 |
| ERPU16 | 319 | 524 | 46 | 52 |

3.3.1.3 - Densidade

A densidade aparente, que é a razão entre a massa da espuma pelo seu volume é apresentada na Tabela 19. A densidade da espuma matriz não foi alterada com a introdução de 1 a 4 % m/m de fibra RDC como pode ser visto pelos valores de densidade das espumas compósitas ERPU1, ERPU3 e ERPU4, as quais têm valores de densidade similares ao determinado para a espuma matriz considerando os erros experimentais. Já as espumas ERPU8, ERPU12 e ERPU16 mostram que a introdução de 8 a 16% m/m de fibra na matriz causa o aumento da sua densidade. Estes resultados podem estar associados ao aumento da viscosidade da mistura durante o processamento do compósito devido à introdução da fibra RDC (Li et al., 2008). Além disso, considerando-se o caráter hidrofílico da celulose, a presença de fibras no sistema usado para o preparo das espumas também pode prejudicar a expansão da espuma e devido a absorção da água usada como o agente químico de expansão.

Tabela 19 – Densidade aparente média da espuma Matriz e seus compósitos

| Amostra | Densidade Kg / m ³ |
|---------|----------------------------------|
| Matriz | 29 ± 2 |
| ERPU1 | 29 ± 2 |
| ERPU3 | 27 ± 3 |
| ERPU4 | 28 ± 2 |
| ERPU8 | 32 ± 2 |
| ERPU12 | 33 ± 2 |
| ERPU16 | 37 ± 2 |

(Obs. Valores obtidos a partir de cinco corpos de prova para cada formulação)

3.3.1.4 - Caracterização morfológica

Como já foi citado anteriormente (Capítulo I), a forma e o tamanho das células têm forte influência nas propriedades mecânicas e térmicas das espumas rígidas de poliuretano. Quanto a sua forma as células se classificam como células isotrópicas, aquelas com o mesmo diâmetro no sentido horizontal e vertical, ou anisotrópica, quando apresentam diferentes diâmetros no sentido vertical e horizontal. Quando a espuma é constituída de células isotrópicas, as suas propriedades mecânicas são similares em relação ao sentido horizontal e vertical do crescimento da espuma, mas quando a espuma que tem células anisotrópicas, a resistência mecânica é maior no sentido vertical em relação ao à sua expansão (Hawkins et al., 2005).

A Figura 44 apresenta as micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para a espuma matriz. Observa-se que a espuma possui células com uma distribuição heterogênea de diâmetro, sendo o diâmetro médio dessas células igual a $464 \pm 126 \mu\text{m}$ no sentido vertical e $394 \pm 93 \mu\text{m}$ no sentido horizontal, o que classifica as células da espuma matriz como células anisotrópicas.

A introdução de fibras na espuma rígida de poliuretano não alterou a anisotropia das células das espumas, mas estas células são mais irregulares que o observado para a espuma matriz, Figura 45. O tamanho médio das células diminuiu aproximadamente 30% com a introdução da fibra RDC para as espumas compósitas ERPU1 a ERPU12, as quais de acordo com os erros de medida têm um diâmetro de células similares, já a espuma ERPU16 apresentou células com diâmetros 50 % menor em relação a espuma matriz, como pode ser observado na Tabela 20.

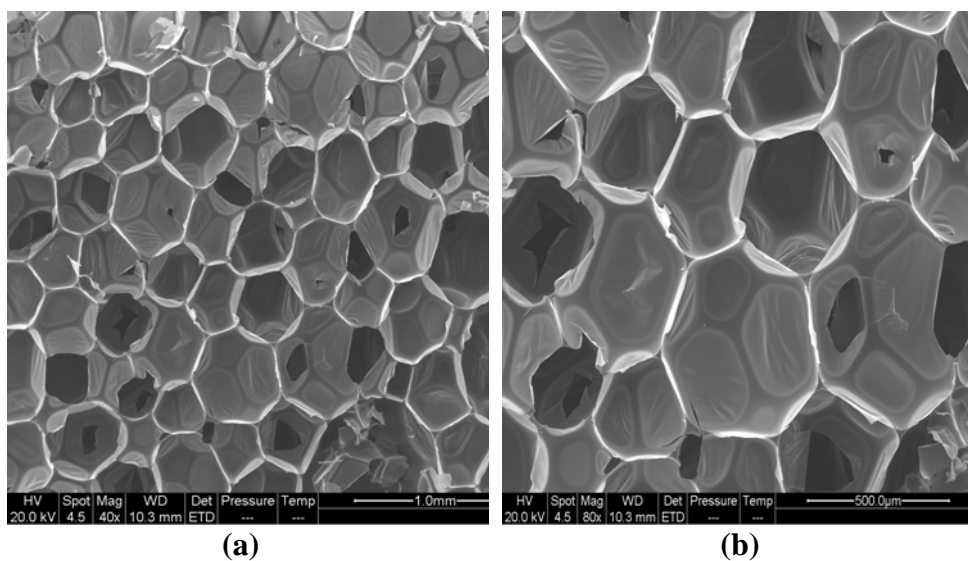


Figura 44 – Micrografia obtidas por MEV da espuma rígida de poliuretana (matriz). Ampliação de 40X (a) e 80X (b). Imagens obtidas no aparelho Quanta 200 FEI-EFPG – França

Tabela 20 – Valores de diâmetro médio das células (sentido vertical) da espuma matriz e seus compósitos.

| Amostra | Comprimento médio μm |
|---------|------------------------------------|
| Matriz | 464 ± 126 |
| ERPU1 | 348 ± 110 |
| ERPU3 | 327 ± 89 |
| ERPU4 | 342 ± 108 |
| ERPU8 | 307 ± 96 |
| ERPU12 | 368 ± 101 |
| ERPU16 | 228 ± 81 |

(Obs: valores obtidos sobre 30 células na imagem de microscopia eletrônica de varredura)

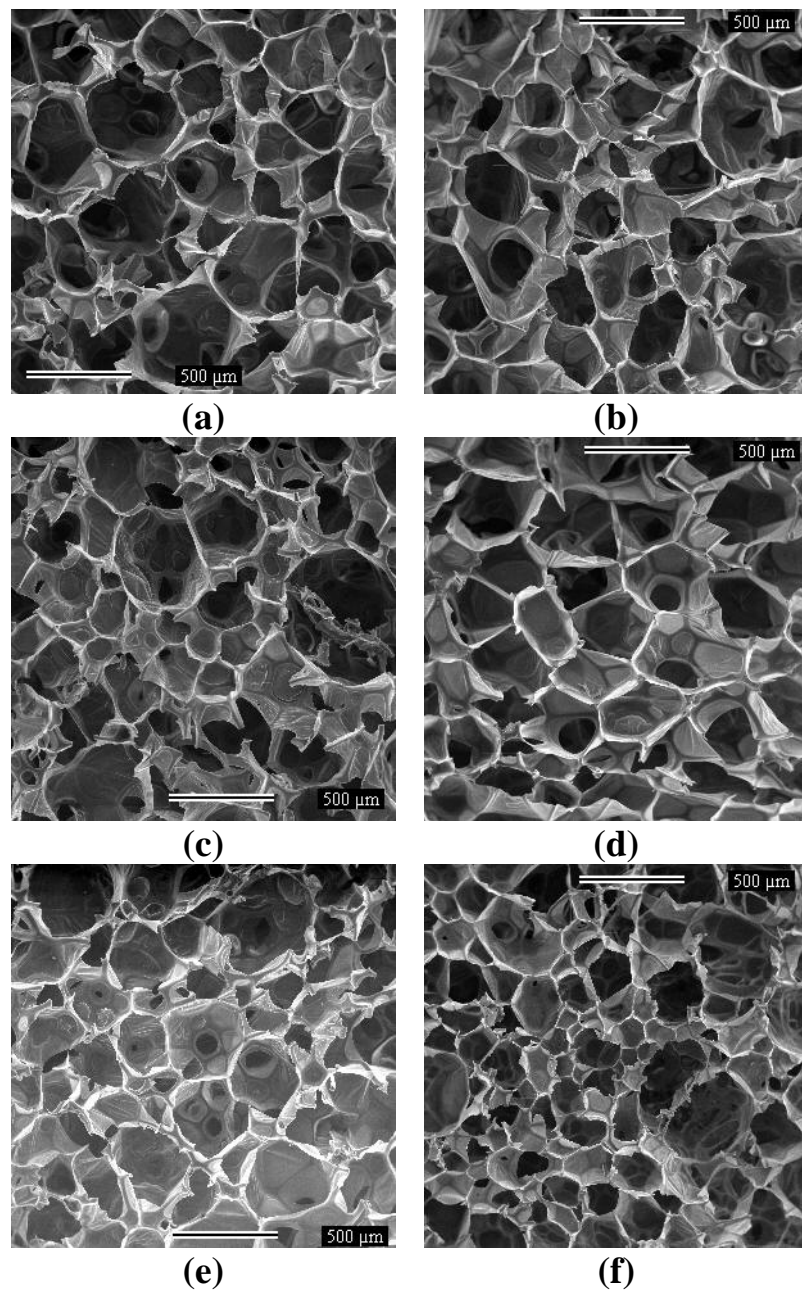


Figura 45 – Micrografias obtidas por MEV das espumas compósitas: (a) ERPU1, (b) ERPU3, (c) ERPU4, (d) ERPU8, (e) ERPU12, (f) ERPU16. Ampliação de 100X. Imagens obtidas no aparelho JEOL JSM-8404 Scanning Microscope.

A redução do diâmetro das células observada nas espumas compósitas também pode estar relacionada com o aumento da viscosidade da mistura ocasionado pela presença da fibra RDC. Uma relação entre o aumento da viscosidade de sistemas usados no preparo de espumas rígidas de poliuretana com o tamanho de células das espumas foi relatado por Tabor et al. (1997) que observaram que em espumas de uma mesma densidade o tamanho das células reduziu com o aumento da viscosidade do polioliol usado. Esta sugestão é contestada por Li et al. (2008) que não observaram uma relação entre a viscosidade e o tamanho das células, mas sim com a densidade, como citado anteriormente. Li et al. sugeriram que a observação feita por Tabor et al. possa estar relacionada com a variação do teor de água para o ajuste das densidades das espumas e que isso sim teria influência nas propriedades das espumas, sobretudo no diâmetro das suas células, mas ambos os autores citam que o aumento da viscosidade dificulta a mistura dos reagentes e tem influência no processo de expansão e nucleação da espuma, quando numerosas bolhas pequenas tendem a ser formadas.

Na Figura 46 são apresentadas algumas micrografias de fraturas de três regiões diferentes para a espuma ERPU16. Observa-se a partir destas micrografias que as fibras de celulose têm a sua superfície coberta pelo polímero de poliuretana e que elas estão distribuídas no interior e nas bordas das células. A distribuição das fibras de celulose no interior das células e a presença do polímero de poliuretana sobre a sua superfície podem estar dificultando as identificações de novas ligações covalentes e, até mesmo as ligações de hidrogênio, formadas entre a fibra RDC e a espuma matriz, mostrando a obtenção da interface carga-matriz no compósito através da análise de espectroscopia na região do infravermelho.

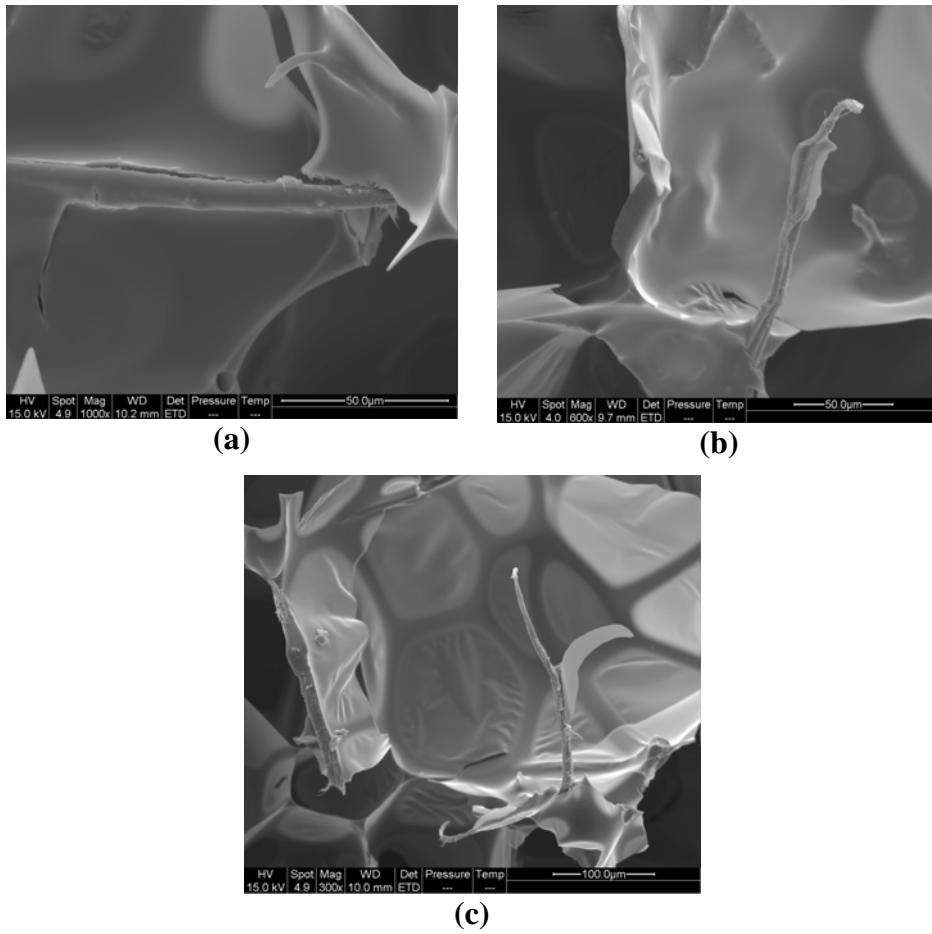


Figura 46 – Micrografias obtidas por MEV da espuma ERPU16 para diferentes regiões de fratura. Ampliações de (a) 1000x, (b) 600x e (c) 300x. Imagens obtidas no aparelho Quanta 200 FEI-EFPG –França

3.3.1.5 - Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas das espumas foram estudadas a partir do experimento de compressão, Figura 47, onde foram determinados o módulo elástico e a resistência a tensão por compressão a 10%. A partir do experimento de tração, Figura 48, onde foram determinados o módulo elástico e a resistência à tração na ruptura. Todos os resultados também são apresentados na Tabela 21.

A introdução de fibras de celulose no preparo das espumas compósitas levou a um acréscimo do módulo elástico em compressão das espumas compósitas em relação ao módulo elástico da espuma matriz, Figura 47. O aumento do módulo elástico em 14% para as espumas compósitas está sugerindo um aumento da rigidez da fase sólida da espuma, que pode estar associado a uma maior presença de domínios rígidos formados por uretanos oriundas das reações de grupos OH da fibra de celulose com o isocianato e/ou com o aumento da densidade das espumas, que representa um aumento de massa do polímero para um mesmo volume da amostra e conseqüentemente o aumento de grupos uretanos e/ou uréias que podem contribuir para o aumento da reticulação do material.

A partir da curva de tensão à 10 % de compressão, observa-se que a introdução de fibras no processamento da espuma rígida de poliuretana promove um abaixamento da sua resistência à tensão de compressão, a qual decresce com a introdução de até 8% de fibras RDC e volta a aumentar a partir da introdução de 12 % fibras. Isto pode ser associado com o aumento da densidade das espumas compósitas ERPU12 e ERPU16 em relação a espuma matriz, mas indica que a partir do teor de 12% de fibra RDC, a presença de fibras na espuma confere ao material uma melhor resistência mecânica. No entanto a espuma ERPU16 ainda apresentou um valor de resistência à tensão de compressão inferior ao valor encontrado para a espuma matriz. A perda da resistência à tensão das espumas compósitas

é de no máximo 7% comparadas à espuma matriz. Este resultado pode estar relacionado com o processamento dos compósitos que se torna mais difícil na presença das fibras e com a morfologia dessas espumas que apresentaram células mais irregulares. A presença de fibras também leva a um aumento de defeitos, como por exemplo, a presença de poros na parede da espuma.

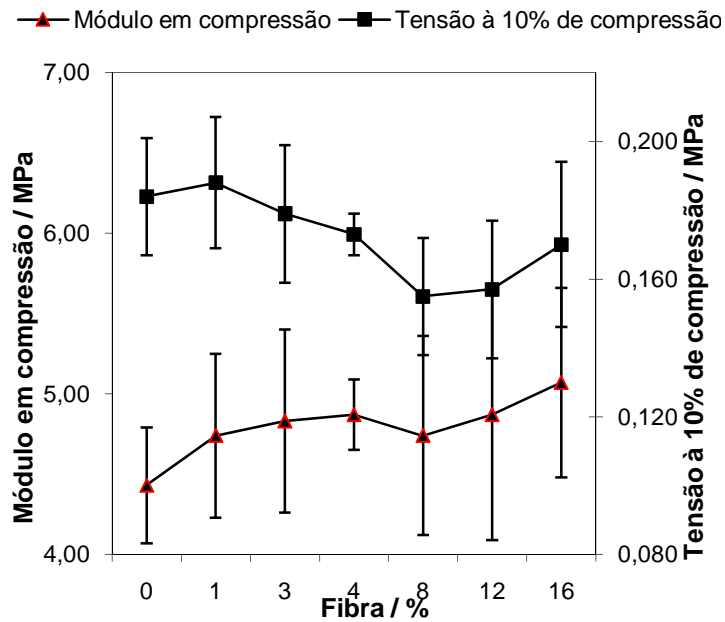


Figura 47 – Variação do módulo e tensão à 10% de compressão com o teor de fibras para as espumas de poliuretanas com a adição de fibra RDC.

A resistência mecânica, analisada por tração, Figura 48, mostrou que os valores de módulo elástico da espuma matriz e seus compósitos têm valores próximos. A partir dos valores de tração na ruptura das espumas compósitas não foi observado um efeito de reforço das fibras nas espumas compósitas.

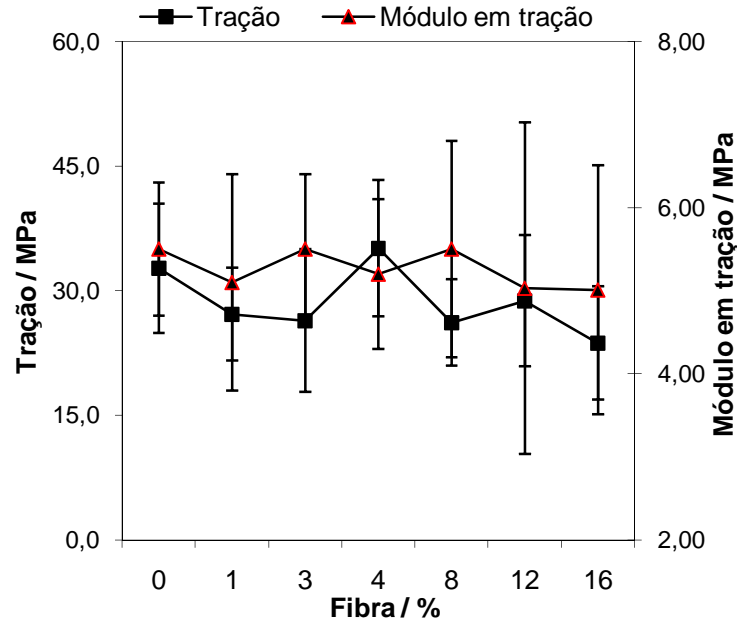


Figura 48 - Variação do módulo elástico e tração com o teor de fibras para as espumas de poliuretanas com a adição de fibra RDC.

Tabela 21 – Variação da resistência mecânica por compressão e tração da espuma matriz e seus compósitos.

| Amostra | Módulo em compressão MPa | Tensão à 10% de compressão MPa | Módulo em tração MPa | Tração na ruptura MPa |
|---------|--------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Matriz | 4,43±0,36 | 0,18±0,02 | 5,5±0,8 | 0,33 ± 0,09 |
| ERPU1 | 4,74±0,51 | 0,19±0,02 | 5,1±1,3 | 0,27 ± 0,01 |
| ERPU3 | 4,83±0,57 | 0,18±0,02 | 5,5±0,9 | 0,26 ± 0,09 |
| ERPU4 | 4,87±0,22 | 0,17±0,01 | 5,2±0,9 | 0,35 ± 0,08 |
| ERPU8 | 4,74±0,62 | 0,16±0,02 | 5,5±1,3 | 0,26±0,05 |
| ERPU12 | 4,87±0,78 | 0,16±0,01 | 5,0±2,6 | 0,29 ± 0,08 |
| ERPU16 | 5,07±0,59 | 0,17 ± 0,02 | 5,0±1,4 | 0,24±0,07 |

Sabendo que o módulo elástico (E) das espumas rígidas é uma função da sua densidade elevada a uma potência, equação 21 Gibson e Ashby (1997) desenvolveram uma equação para relacionar estes parâmetros para as espumas de células fechadas, equação 22.

$$E\alpha[\rho]^n \tag{21}$$

$$\frac{E^*}{E_p} \approx \phi^2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_p} \right)^2 + (1-\phi) \left(\frac{\rho^*}{\rho_p} \right) \quad (22)$$

Sendo:

E^* = módulo elástico da espuma

E_p = módulo elástico do polímero

ρ^* = densidade da espuma

ρ_p = densidade do polímero

ϕ = fração de polímeros na parede celular da espuma

Já o módulo elástico de compósitos fibrosos (E_{cf}) pode ser previsto segundo a equação 23, proposta no modelo Halpin-Tsaiusou (Osswald e Menges, 1995).

$$E_{cf} = E_p \left(\frac{1 + \eta \xi V_f}{1 - \eta V_f} \right) \quad (23)$$

onde:

$$\eta = \frac{\frac{E_f}{E_p} - 1}{\frac{E_f}{E_p} + \xi} \quad (24)$$

e

$$\xi = 2 \left(\frac{C}{D} \right) \quad (25)$$

tendo:

E_{cf} = módulo elástico do compósito fibroso

E_f = módulo elástico da fibra

E_p = módulo elástico do polímero

V_f = fração volumétrica de fibras

C/D = razão de aspecto da fibra RDC

Para o presente trabalho, empregou-se a equação 22 para determinar o módulo elástico da poliuretana sólido (E_p) a partir do módulo elástico determinado experimentalmente para a espuma matriz (4,43MPa) e da sua densidade (29 Kg/m³). Considerou-se a densidade da poliuretana sólida como sendo 1200 Kg/m³ (Johnson e Shivkumar, 2004) e ϕ obtida com sendo na ordem de 0,9 para polímero de poliuretana (Reitz et. al, 1984). A partir do valor determinado para E_p igual a 1533 MPa, do módulo elástico da fibra RDCd (1332 MPa) e do seu valor de razão de aspecto ($C/D = 39$) encontrou-se η igual a -0,002 e ξ igual a 76, através das equações 24 e 25, respectivamente. Em seguida estimou-se o valor do módulo elástico para compósitos fibrosos (E_{cf}), considerando as respectivas frações de fibras usadas, empregando-se a equação 23.

O módulo elástico teórico das espumas compósitas (E_{EC}^*) foi finalmente calculado usando as equações 26 e 27 (Johnson e Shivkumar, 2004).

$$\frac{E_{EC}^{*teo}}{E_{cf}} = \left(\frac{\rho^*}{\rho_{CS}} \right)^{1,6} \quad (26)$$

$$\rho_{CS} = \rho_p \left(1 - V_f \right) + \rho_f V_f \quad (27)$$

Sendo:

E_{EC}^{*teo} = módulo elástico teórico da espuma compósita

E_{cf} = módulo elástico do compósito fibroso

ρ^* = densidade da espuma determinado experimentalmente

ρ_{CS} = densidade do compósito sólido

ρ_p = densidade do polímero

ρ_f = densidade da fibra

A Tabela 22 apresenta os resultados obtidos teoricamente do módulo elástico do compósito fibroso (E_{Cf}), densidade do compósito sólido (ρ_{CS}), módulo elástico teórico da espuma compósita E_{EC}^{*teo} e os valores experimentais do módulo e densidade da espuma compósita, enquanto que, a Figura 49 apresenta uma comparação entre os módulos elásticos calculado e experimental da espuma compósita em função dos seus teores de fibras.

Tabela 22 – Valores do módulo elástico do compósito fibroso (E_{Cf}), densidade do compósito sólido (ρ_{CS}), densidade experimental da espuma compósita (ρ^*), módulo elástico calculado da espuma compósita E_{EC}^{*teo} e módulo elástico experimental da espuma compósita (E_{EC}^{*exp}).

| Amostras | E_{Cf} MPa | ρ_{CS} Kg/m ³ | ρ^* Kg/m ³ | E_{EC}^{*teo} MPa | E_{EC}^{*exp} MPa |
|----------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| ERPU1 | 1532 | 1196 | 29 | 4,0 | 4,7 |
| ERPU3 | 1531 | 1189 | 27 | 3,6 | 4,8 |
| ERPU4 | 1530 | 1186 | 28 | 3,8 | 4,9 |
| ERPU8 | 1527 | 1171 | 32 | 4,8 | 4,7 |
| ERPU12 | 1525 | 1158 | 33 | 5,1 | 4,9 |
| ERPU16 | 1522 | 1144 | 37 | 6,3 | 5,1 |

Através da Tabela 22 e da Figura 49, observa-se que o módulo da espuma compósita, calculado com o modelo utilizado, equação 26, varia entre 4,0 MPa e 3,8 MPa quando o teor de fibra varia de 1 para 4 % m/m de fibras. Este módulo calculado aumenta quando o aumento do teor de fibras na espuma cresce de 8 para 16 % m/m. Baseado no modelo

utilizado, o módulo elástico da espuma é uma função da sua densidade, equação 21. Portanto, vale ressaltar aqui, que os valores das densidades das espumas compósitas com 1 a 4% m/m de fibras: ERPU1, ERPU3 e ERPU4 apresentaram um erro experimental ± 2 o que indica que estas espumas têm densidades similares (Tabela 19, pag 102). Assim, pode-se dizer que era esperado um valor de módulo similar. Comparando o módulo calculado e experimental das espumas de baixa concentração de fibra, observa-se que os seus respectivos módulos experimentais são maiores do que se prevê no modelo calculado. Já as espumas com 8, 12 e 16% m/m de fibras RDC apresentam valores de módulo experimental abaixo do que se prevê teoricamente. Uma vez que o modelo calculado correlaciona apenas a densidade e o teor de fibras com o módulo, podem-se propor as seguintes explicações:

a) Os maiores valores do módulo elástico experimental das espumas ERPU1 a ERPU4, as quais têm densidades próximas, podem estar relacionados com os aspectos químicos de interações e ligações não previstas no modelo calculado.

b) O módulo experimental elástico, determinado para as espumas ERPU8 a ERPU16, são inferiores ao previsto teoricamente porque o modelo não prevê problemas relacionados a aspectos tais como a aglomeração de fibras, presença de defeitos na estrutura da espuma e alteração da sua morfologia.

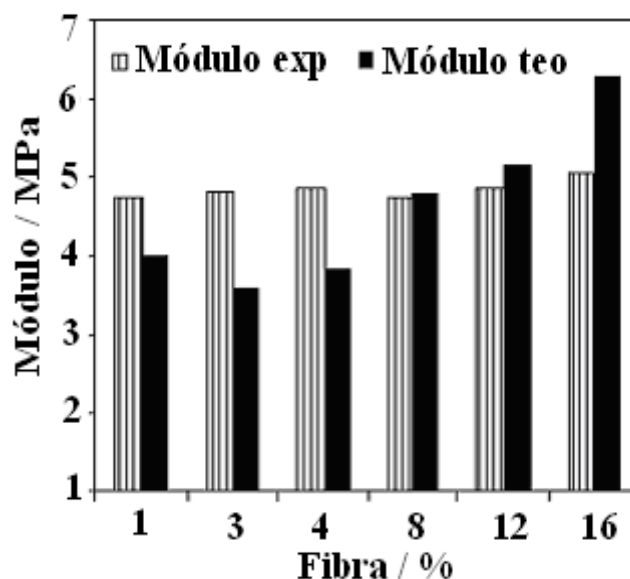


Figura 49 – Módulo elástico experimental e calculado para as espumas compósitas em função do teor de fibras RDC.

3.3.1.6 - Condutividade térmica

Como citado no primeiro capítulo desse trabalho (item 1.2.2, página 6) a condutividade térmica da espuma rígida de poliuretano é influenciada pela sua densidade e também pelo diâmetro médio de suas células. A Figura 50 mostra a variação da densidade e da condutividade das espumas com a variação do teor de fibras RDC. Observa-se nesta Figura que a partir da espuma compósita ERPU1 o valor da condutividade térmica da espuma compósita reduziu em aproximadamente 19% comparado ao valor encontrado para a espuma matriz. Observa-se a tendência de um patamar para os valores da condutividade térmica das espumas compósitas entre as amostras ERPU1 a ERPU12 considerando os erros experimentais. Já a espuma compósita ERPU16 apresentou uma redução do valor da condutividade térmica em aproximadamente 29% em relação à condutividade térmica da espuma matriz. A partir da Figura 50 também observa-se, também, que mesmo as espumas

compósitas que têm densidades similares a da espuma matriz apresentam um aumento da sua propriedade como material isolante.

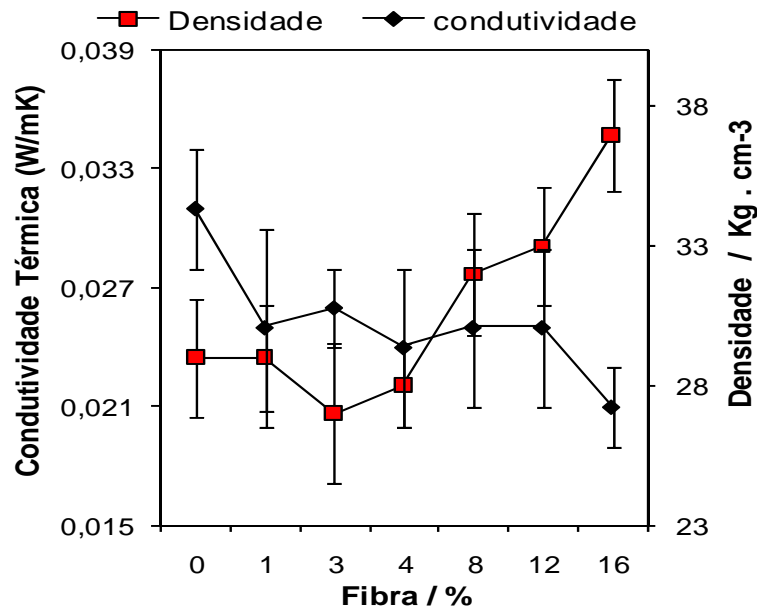


Figura 50 - Condutividade térmica e densidade das espumas em relação a adição de fibra RDC.

A partir da figura 51, pode-se observar que a condutividade térmica das espumas compósitas e o diâmetro médio das células têm o mesmo comportamento em relação a adição de fibras RDC no processamento da espuma, ou seja, ambos mostram uma redução de valores com o aumento do teor de fibras de celulose. O menor valor de condutividade térmica total foi observado para a espuma ERPU16, a qual também apresentou o menor valor de diâmetro de células.

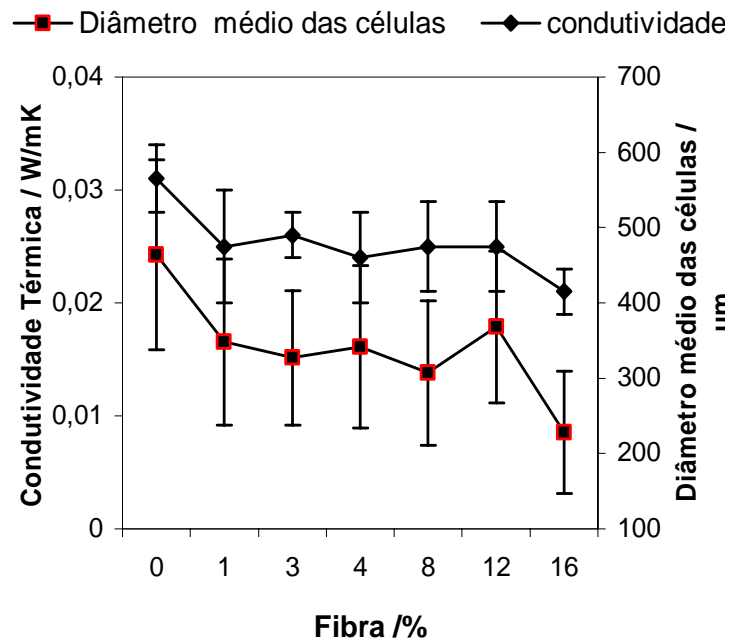


Figura 51 – Condutividade térmica e diâmetro médio das células das espumas em relação a adição de fibra RDC.

Os resultados apresentados nas Figuras 50 e 51 sugerem que a redução da condutividade térmica total das espumas compósitas em relação a espuma matriz pode estar sendo influenciada pelo abaixamento da condutividade térmica radiativa do material, promovido por aumento de densidade e/ou redução do diâmetro das células das espumas, como previsto pela equação de difusão de Rosseland (equação 3, página 8) e como citado na literatura (Tabor et al., 2001; Thirumal et al., 2007). No entanto, as fibras de celulose, que também podem ser empregadas como material isolante, podem estar influenciando no abaixamento da condutividade térmica das espumas compósitas.

3.3.2 - Caracterização da espuma rígida de poliuretana e seus compósitos com a fibra RDC mercerizada

Uma vez que os resultados da caracterização da fibra RDC, após o tratamento alcalino, mostraram que a fibra RDC tratada em solução de NaOH a 10% teve a sua resistência mecânica reduzida e que as fibras RDC1 e RDC5 são similares em relação as suas propriedades físico-químicas, escolheu-se a fibra RDC1 para a preparação dos compósitos. A Tabela 23 apresenta valores da densidade, módulo em compressão, tensão a 10% de compressão e condutividade térmica da espuma matriz e das espumas compósitas contendo 1, 8 e 16 % m/m de fibra, as quais foram denominadas ERPURDC11, ERPURDC18 e ERPURDC116, respectivamente. Na Tabela 24 são apresentados os mesmos dados para as espumas compósitas com a fibra não tratada: ERPU1, ERPU8 e ERPU16.

Comparando as espumas compósitas contendo 1, 8 e 16% da fibra RDC1 com a espuma matriz e também com as espumas compósitas contendo o mesmo teor de fibra RDC (fibra não mercerizada), e ainda considerando os erros experimentais, observa-se que:

1) em relação a densidade do material,

a) as espumas compósitas ERPURDC11 e ERPURDC18, contendo 1 e 8% de fibra RDC1, respectivamente, têm densidades similares às densidades das espumas compósitas preparadas com a fibra RDC não mercerizada e da espuma matriz.

b) a introdução de 16% de fibra RDC1 no preparo da espuma resultou num material de densidade próxima da densidade da espuma matriz mas inferior quando comparada com a densidade da espuma compósita contendo 16% de fibra RDC não tratada. Este resultado posse ser associado com a presença de umidade na polpa mercerizada, a qual pode estar em

maior proporção que na fibra RDC, embora, ambas as fibras tenham sido tratadas termicamente antes do uso.

2) em relação às propriedades mecânicas,

a) as espumas com a fibra RDC1 têm valores de resistência à tensão de compressão similar ao observado para a espuma matriz e para as espumas compósitas contendo a fibra RDC.

b) as espumas ERPURDC11 e ERPURDC18 têm módulo de compressão inferior ao da espuma matriz, os quais também são inferiores quando comparados aos valores de módulo de compressão encontrados para as espumas ERPU1 e ERPU8.

3) quanto à condutividade térmica,

a) o preparo das espumas compósitas com 1, 8 e 16 % de fibra RDC1 levou a materiais que apresentaram condutividade térmica similares à condutividade térmica da espuma matriz.

b) a espuma ERPURDC116, contendo 16% de fibras RDC1, apresentou um valor de condutividade térmica inferior a mesma espuma preparada com a fibra RDC, o que pode ser atribuído a baixa densidade dessa espuma em relação à espuma ERPU16.

Em todas as observações acima, é preciso ressaltar que a densidade da espuma tem uma forte influência nas suas propriedades térmicas e mecânicas, e, por isso, as observações feitas não podem ser atribuídas a uma influência da mercerização, aplicada como um tratamento de superfície para melhorar a interface fibra-matriz, nas propriedades físico-químicas das espumas compósitas preparadas com a fibra RDC1.

Tabela 23 - Densidade, tensão a 10% de compressão, módulo e condutividade térmica das espumas ERPURDC11, ERPURDC18 e ERPURDC16.

| Amostra | Densidade Kg/m ³ | Tensão a 10% de compressão MPa | Módulo em compressão MPa | Condutividade Térmica W/m*K |
|------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| matriz | 29±2 | 0,18±0,11 | 4,43±0,29 | 0,031±0,003 |
| ERPURDC11 | 26±1 | 0,15±0,11 | 3,65±0,29 | 0,028±0,002 |
| ERPURDC18 | 30±2 | 0,14±0,27 | 4,07±0,10 | 0,029±0,001 |
| ERPU1RDC16 | 32±2 | 0,14±0,24 | 4,43±0,11 | 0,029±0,001 |

Tabela 24 - Densidade, tensão a 10% de compressão, módulo e condutividade térmica das espumas ERPU1, ERPU8 e ERPU16.

| Amostra | Densidade Kg/m ³ | Tensão a 10% de compressão MPa | Módulo em compressão MPa | Condutividade Térmica W/m*K |
|---------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| ERPU1 | 29±2 | 0,19±0,02 | 4,74±0,51 | 0,025±0,004 |
| ERPU18 | 31±2 | 0,16±0,02 | 4,74±0,62 | 0,025±0,004 |
| ERPU16 | 37±2 | 0,17±0,02 | 5,07±0,59 | 0,022±0,002 |

3.3.3 - Biodegradação

Como descrito no item 2.6, o ensaio de biodegradação foi realizado colocando-se uma suspensão contendo um fungo conhecido em contato com a superfície das espumas. No entanto, após 15 dias não se observou crescimento fúngico e, desta forma, acrescentou-se mais água aos meios.

Os fungos possuem um corpo vegetativo chamado talo ou soma que é composto de finos filamentos unicelulares chamados hifas. Estas hifas geralmente formam uma rede microscópica junto ao substrato que é denominada micélio, por onde o alimento é absorvido.

Na Figura 52 são apresentadas as imagens de microscopia ótica do ensaio de biodegradação, após 30 dias, para a espuma matriz com os fungos LAB10, LAB15, LAB22, LAB24 e LAB27. As imagens de microscopia ótica da espuma matriz mostram um espalhamento das hifas dos fungos na superfície das amostras mas, nestas imagens, não foi observada a indicação do crescimento de micélios.

A Figura 53 corresponde aos testes de biodegradação da espuma compósita ERPU16 com os fungos LAB24 e LAB27 após 30 dias. Pode-se observar, através das Figuras 53a e 53c, a formação de um aglomerado de hifas na superfície da amostra ERPU16 e a formação de uma massa recobrendo a superfície da amostra para os dois fungos testados indicando o crescimento de micélios. Observou-se, também, a presença de uma pigmentação em alguns pontos das imagens. A formação de rede de micélios também foi evidenciada para a amostra ERPU16 em contato com os fungos LAB10 (Figura 54a), LAB16 (Figura 54b) e LAB22 (Figura 54c).

A deposição de hifas e o crescimento de micélios nas células da espuma compósita ERPU16 foram confirmados através das imagens de microscopia eletrônica de varredura

da amostra ERPU16 em contato com os fungos LAB10 (Figura 55a), LAB22 (Figura55b), LAB24 (Figura 55c) e LAB27 (Figura55e).

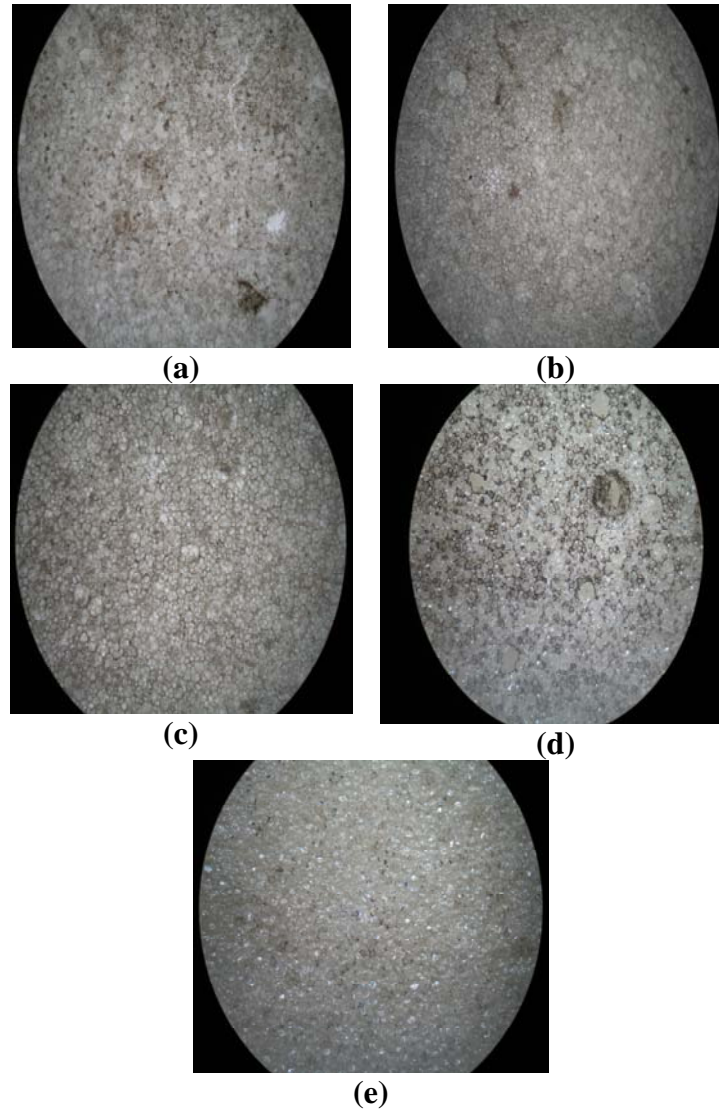


Figura 52 – Imagens ópticas com ampliação de 10X da espuma matriz após 30 dias do teste de biodegradação com os fungos: LAB10 (a), LAB15(b), LAB22(c), LAB24(d) e LAB27 (e).

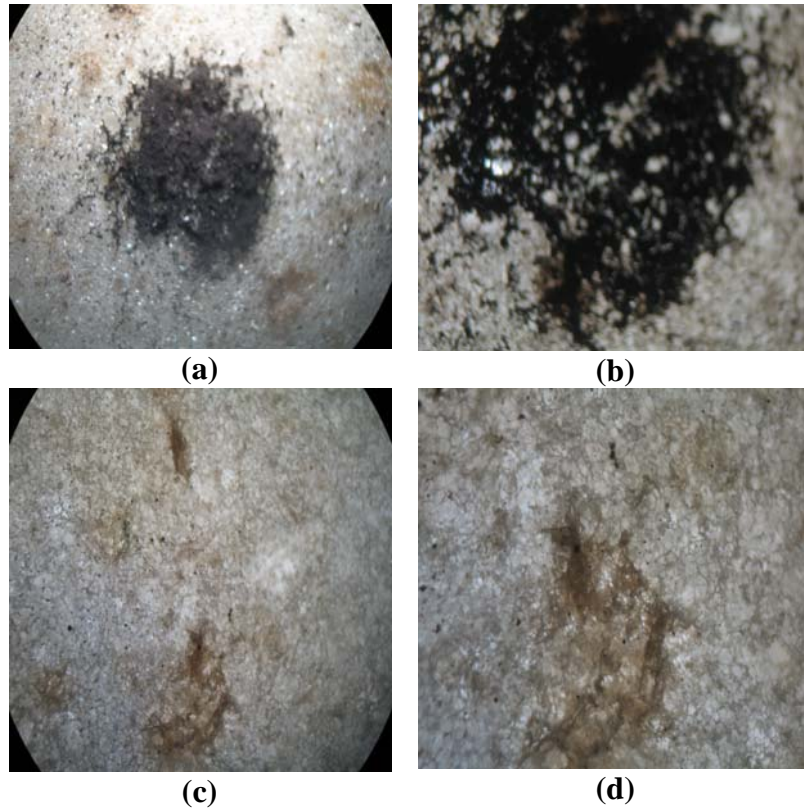


Figura 53 - Imagens ópticas da espuma ERPU16 após 30 dias do teste de biodegradação com o fungo LAB24 (a) ampliação de 10X e (b) ampliação de 40X e LAB27 (c) ampliação de 10X e (d) ampliação de 40X.

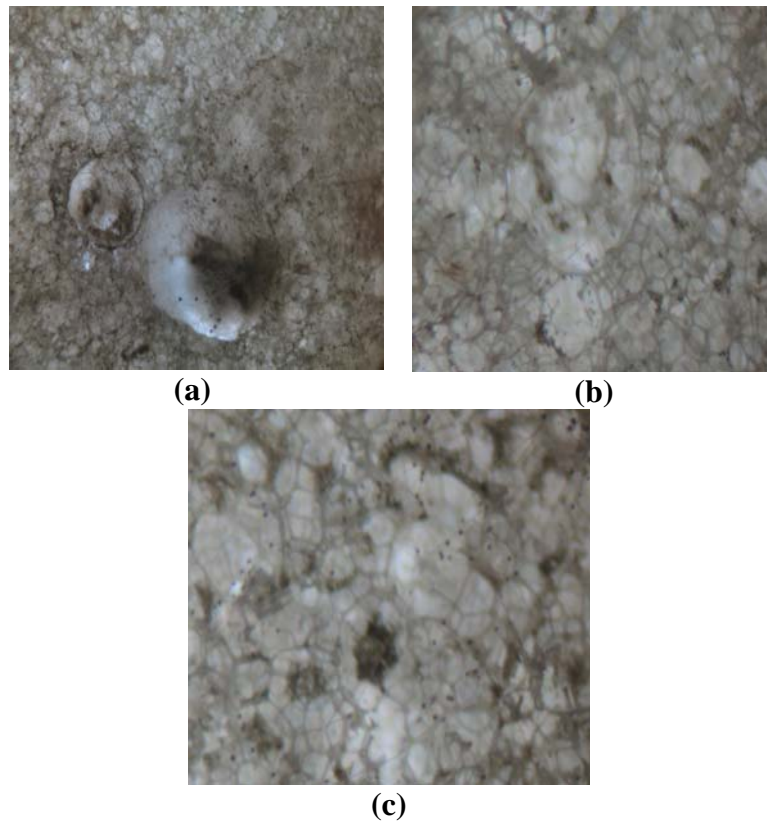


Figura 54 - Imagens ópticas da espuma ERPU16 após 30 dias do teste de biodegradação com os fungos: LAB10 (a), LAB15 (b) e LAB(22). Ampliações de 120X.

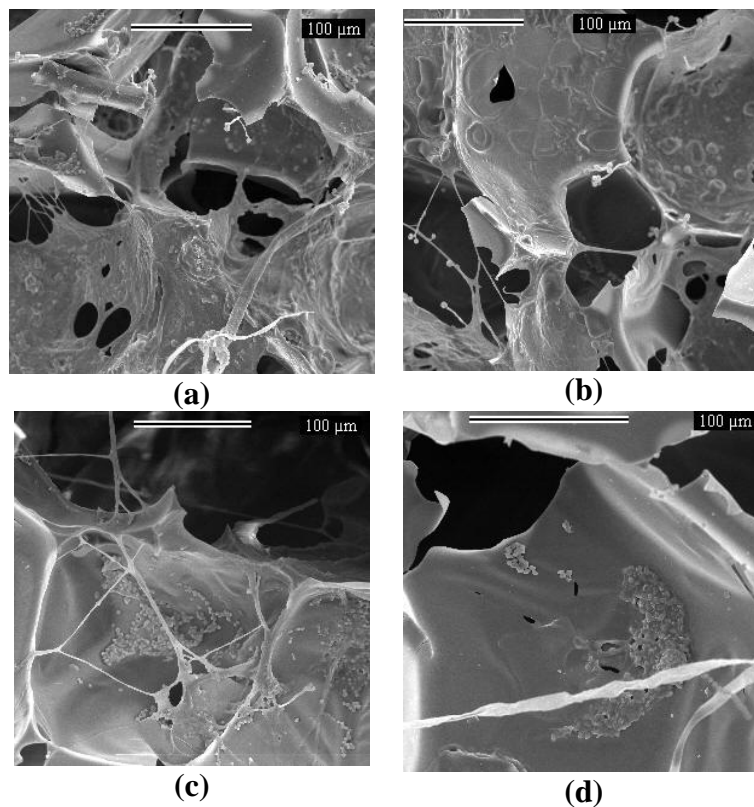


Figura 55 – Micrografia da espuma ERPU16 após 30 dias do teste de biodegradação com os fungos: LAB10 (a), LAB22 (b), LAB24(22) e LAB27 (e). Ampliações de 300X

A evolução do teste de biodegradação, após 60 dias, para a amostra ERPU16 com os fungos LAB24 e LAB27, os quais apresentaram melhores resultados nos primeiros 30 dias do teste, é mostrada na Figura 56. Observa-se em ambas as imagens uma maior proliferação das hifas dos fungos na superfície das amostras. A formação de uma fina camada, como uma espécie de filme sobre a superfície das espumas, também foi observada, o que sugere que a espuma ERPU16 esteja atuando como um substrato para estes fungos.

Quanto a espuma matriz, após 60 dias, não foi observado uma evolução no teste de biodegradação. Assim, a evolução dos testes com a amostra ERPU16 sugere que a espuma compósita seja mais susceptível ao ataque dos fungos testados. Os resultados observados para a espuma ERPU16 são, provavelmente, consequência da presença da fibra de celulose na amostra. Portanto, o teste qualitativo desenvolvido levou a resultados bastante promissores, do ponto de vista da contribuição da estratégia proposta neste trabalho, para o aspecto de diminuição do impacto ambiental de resíduos poliméricos.

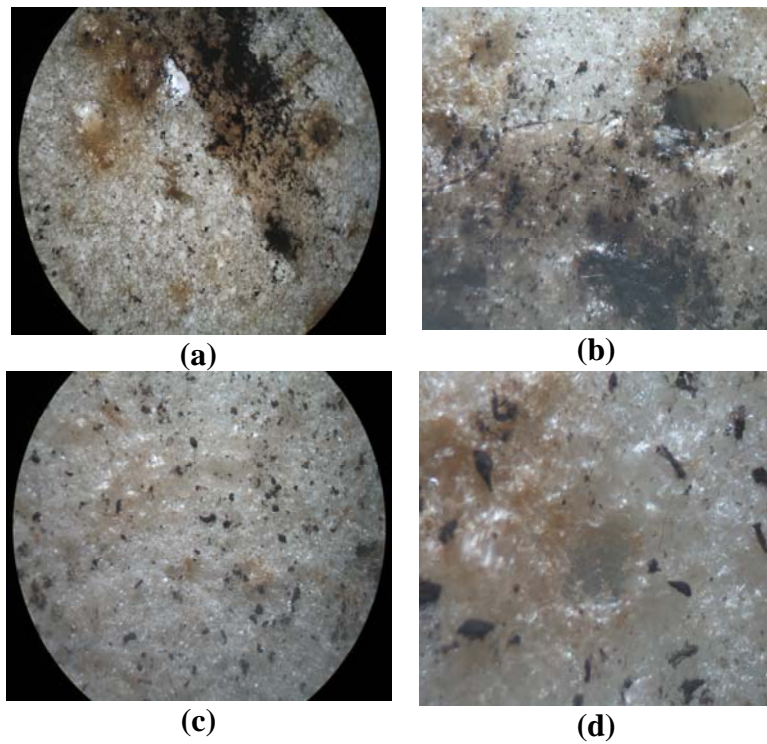


Figura 56 – Imagens ópticas da espuma ERPU16 após 60 dias do teste de biodegradação com os fungos: LAB24 (a) ampliação de 10X e (b) ampliação de 40X e LAB27 (c) ampliação de 10X e (d) ampliação de 40X.

3.3.4 - Conclusões parciais

A espuma matriz usada neste trabalho tem duas etapas de decomposição com temperatura de máxima razão de degradação em 314 e 526 °C. A introdução de fibras de celulose no processamento da espuma rígida de poliuretana não alterou o seu processo de degradação e nem a sua estabilidade térmica. A introdução de até 4% m/m de fibras RDC na espuma não altera a sua densidade, determinada como sendo $29 \pm 2 \text{ kg/m}^3$, no entanto, esse valor aumentou para $37 \pm 2 \text{ Kg/m}^3$ quando a espuma foi processada com 16 % m/m de fibra RDC, o que pode ser atribuído ao aumento da viscosidade da mistura resultante e/ou a uma perda de água do sistema, a qual pode ter sido absorvida pela celulose. O processamento da espuma em presença de fibras de celulose alterou a morfologia da espuma matriz, levando à formação de células mais defeituosas e com diâmetros menores. A caracterização mecânica das espumas, por compressão, mostrou uma tendência de aumento no módulo elástico das espumas compósitas em relação ao módulo elástico da espuma matriz obtido como sendo de $4,43 \pm 0,29 \text{ MPa}$ para $5,07 \pm 0,59$ para a espuma compósita com 16% m/m de fibra RDC. Já a resistência à tensão a 10% de compressão apresentou uma redução de cerca de 7% para o compósito contendo o maior teor de fibras RDC, um valor aceitável, uma vez que a introdução das fibras na matriz pode gerar defeitos, como por exemplo, a formação de células defeituosas. Mostrou-se, a partir do módulo elástico calculado, que a fibra pode estar influenciando no aumento do módulo elástico da espuma matriz. As espumas compósitas ERPU1 a ERPU4 apresentaram um valor de módulo elástico experimental maior que o previsto, o que pode estar relacionado com aspectos químicos de interações e ligações não previstos num modelo calculado. Já as espumas ERPU8 a ERPU16 apresentaram valores de módulo inferiores ao esperado, o que pode ser atribuído a aspectos como aglomeração de fibras, presença de defeitos na

estrutura e alteração da sua morfologia. No entanto, a introdução das fibras na espuma mostrou ter uma contribuição favorável na redução da sua condutividade térmica, determinado como sendo igual a 0,031 W/m.K e que reduziu para 0,022 W/m.K para a espuma compósita ERPU16

O processamento de espumas compósitas com 1, 8 e 16% m/m de fibra RDC mercerizada (RDC1), levou à obtenção de espumas compósitas com densidade, resistência mecânica e propriedade como material isolante, inferiores em relação às espumas compósitas preparadas com a fibra RDC não mercerizada, contendo os mesmos teores de fibra. A resistência mecânica e a condutividade térmica dessas espumas compósitas podem estar relacionadas com a menor densidade dessas espumas. Como estas propriedades são influenciadas pela densidade do material não se pode avaliar a mercerização como um tratamento de superfície usado para melhorar a interface fibra-matriz.

O ensaio qualitativo de degradação, realizado com as amostras espuma matriz e espuma compósita ERPU16, mostrou o crescimento após 60 dias dos micélios dos fungos *Aspergillus niger* e *Rhizopus oryzae*, LAB24 e LAB27, respectivamente, na superfície da espuma compósita em maior proporção que os demais fungos testados. O mesmo não foi observado para a espuma matriz. O crescimento desses fungos na superfície da espuma compósita ERPU16 mostrou que esta amostra é susceptível ao ataque destes fungos.

3.4 - Referências

- Brandrup, J and Immergut, E. H. Handbook of polymer, 3 edn. New York. USA, 1989.
- Brasileiro, L. B., A Utilização de Perácidos no Branqueamento e na Deslignificação de Polpas Kraft. Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.
- Bledzki, A.K., Gassan, J. Composites Reinforced with Cellulose Based Fbres. *Progresse Polymer Scienci*, 221-274, 24, 1999.
- Castanho, C. G and Oliveira, R. C. Estudo de Aproveitamento de Resíduo Fibroso Industrial da Polpação Kraft de Eucalipto na Produção de Papéis Reciclados. ABTCP_TAPPI, 2000. Congresso Internacional de Celulose e Papel, Outubro, SP, Brasil, 2000.
- Chaffanjon, P., Grisgby Jr, R. A., Rister Jr, E. L., Zimmerman, R. L. Use of Real-time FTIR to Characterize of Amine Catalysts and to Develop New Grades for Various Polyurethane Applications, Including Low Emission Catalysts. *Journal of Cellular Plastics*, 39, 187, 2003.
- Chang, H. T., Yeh, T. F., Chang, S. T. Comparations of Chemical Characteristic Variations for Photodegraded Softwood and Hardwood with/without Polyurethane Clear Coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 77, 129-135, 2002.
- .Ciolacu, D and Popa, V. I. On the Thermal Degradation of Cellulose Allomorphus. *Cellulose Chemistry and Technology*, 40, 445-449, 2006.
- Dollimore, D., Hoath, J. M. The Application of Thermal Analysis to the Combustion of Cellulose. *Thermochimica Acta*, 45, 87-102, 1981.
- Fengel D. e Wegener G. Wood Chemistry Ultrastructure Reactions. Walter de Gruyter, Berlin, 1989.
- Focher, B., Palma, M. T., Canetti, M., Torri, G., Consentino, C., Gastaldi, G. Structural Differences Between Non-Wood Plant Celluloses: Evidence from Solid NMR, Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffractometry. *Industrial Crops and Products*,

13, 193-208, 2001.

Gibson, S.H. e Ashby, M. F. Cellular Solids: Structure and Properties. 2 edição, Cambridge Univ. Press: Cambridge, UK, 1997. In: Johnson, M e Shivkumar. Filamentous Green Algae Additions to Isocyanate Based Foams. Journal of Applied Polymer Science, 93, 2469-2477, 2004.

Gomide, J.L., Colodette, J. L., Oliveira, R. C., Silva, C. M. Caracterização Tecnológica para Produção de Celulose da Nova Geração de Clones de *Eucalyptus* do Brasil. Revista Árvore, 29, 129-137, 2005.

Gullichsen J. e Paulapuro H. Papermaking Science and Technology. Fapet Oy, Helsinki, 1999.

Hatchett, D. W., Kinyanjui, J. M. FTIR Analysis of Chemical Gradients in Thermally Processed Molded Polyurethane Foam. Journal of Cellular Plastics, 43, 183-196, 2007.

Hawkins, M. C., O'Toole, B. Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam. Journal of Cellular Plastics, 41, 267-284, 2005.

Hill C.A.S. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2006.

JCPDS- Mineral Powder Diffraction Files Data Book, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Pennsylvania, Swarthmore, 1981.

Johnson, M e Shivkumar, S. Filamentous Green Algae Additions to Isocyanate Based Foams. Journal of Applied Polymer Science, 93, 2469-2477, 2004.

Jung, H.C., Ryu, S.C., Kim, W. N., Lee, Y.B., Choe, K. H., Kim, S. B. Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown By HCFC 141B and Distilled Water. Journal of Applied Polymer Science, 81, 486-493, 2001.

Kennedy J.F., Philips G.O., Williams, P.A. The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials. Woodhead, Cambridge, UK, 1996.

Luo, Ning., Wang, De-Ning., Ying, Sheng-Kang. Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer. Macromolecules, 30, 4405-4409, 1997.

Nelson, M. L e O'Connor, R. T. Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, II, III and of Amorphous Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 8, 1311-1324, 1964.

O'Connor, R. T., Dupre, E. F., Mitchum, D. *Text. Res. J.* 28, 383, 1958. In: Wistara, N., Zhang, X., Young, R. A. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part II. Surface properties and crystallinity of fiber and fines. *Cellulose*, 6, 325-348, 1999.

Osswald, T. A. e Menges, G. *Materials Science of Polymer for Engineers*. Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, OH, 1995. In: Johnson, M e Shivkumar. Filamentous Green Algae Additions to Isocyanate Based Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2469-2477, 2004.

Orfão, J.J.M., Antunes, F.J.A., Figueredo, J.L. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Material - Three Independent Reaction Model. *Fuel*, 78, 349-358, 1999.

Pan, W. P., Richards, G. Volatile Products of Oxidative Pyrolysis of Wood Influence of Metal Ions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17, 261-273, 1990.

Pardini, O. R., Amalvy, J. I. FTIR, ¹H-NMR Spectra, and Thermal Characterization of Water-Based Polyurethane/Acrylic Hybrids. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1207-1214, 2008.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*. 2 ed., New York, Sunder College Publishing, 1996.

Reitz, D.W, Schuetz, M.A, Glicksman, L.R. A Basic Study of Aging of Foam Insulation. *Journal of Cellular Plastics*, 20, 104-111, 1984.

Richter, U., Krause, T., Schempp, W. *Angew Makromol. Chem.* 185/186, 155-167, 1991. In: Hult, E-L., Iversen, T., Sugiyama, J. Characterization of the Supermolecular Structure of Cellulose in Wood Pulp Fibres. *Cellulose*, 10, 103-110, 2003.

Rowell R.M. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press, Boca Raton, 2005.

Soares, S., Camino, G., Levchik, S. Comparative Study of the Thermal-Decomposition of Pure Cellulose and Pulp Paper. *Polymer Degradation And Stability*, 49, 275-283. 1995.

Soares, S., Nágila, M. P.S., Jones, S., Heatley, F. High Temperature Thermal Degradation of Cellulose in air Studied Using FTIR and ¹H and ¹³C Solid-State NMR. *European Polymer Journal*. 37, 737-745, 2001.

Sreenivasan, S., Brama Iyer P., Krishna Iyer, K. R. Influence of Delignification and Alkali Treatment on the Fine Structure of Coir Fibres (*Cocos Nucifera*). *Journal of Material Science*, 31, 721- 726, 1996.

Tabor, R., Lepovitz, J., Potts, W., Latham, D., Latham L. The Effect of Polyol Funcionality on Water Blown Rigid Foams. *Journal of Cellular Plastics*, 33, 372-399, 1997.

Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, B. S., Manjunath, B. S., Naik, Y. P. Effect of Foam Density on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1810-1817, 2008.

Wu, J-W, Sung, W-S, Chu, H-S., Thermal Conduitivity of Polyurethane Foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 42, 2211-2217, 1999.

CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS

CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS

Neste trabalho fez-se a caracterização de um resíduo industrial da produção de polpa de celulose branqueada da empresa Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA). Este resíduo é obtido na etapa da depuração da polpa de celulose não branqueada, etapa em que a polpa é lavada e as impurezas sólidas são retiradas. Neste processo ocorre, junto com a eliminação das impurezas sólidas, a perda de material fibroso. A partir da caracterização físico-química e morfológica do resíduo industrial, denominado Resíduo da Depuração de Celulose (RDC), mostrou-se que os carboidratos celulose e xilose correspondem a mais de 90% em massa da amostra e que a lignina e matérias inorgânicas correspondem a 2% e 3% em massa, respectivamente. O resíduo industrial tem fibras com comprimento e diâmetros médios determinados como sendo 0,78 mm e 20,6 μm , respectivamente, característicos de fibras curtas, oriundas de madeiras duras como o *Eucalyptus grandis*. O módulo elástico médio da amostra RDC foi determinado como sendo de 1039 ± 72 MPa e o índice Zero Span médio como sendo de 96 ± 10 N.m/g. No primeiro caso, a resistência mecânica é uma propriedade da rede de fibras, formada durante a confecção da folha de papel, contendo a amostra RDC e das interações químicas estabelecidas entre as fibras de celulose. No segundo caso, a resistência mecânica é uma propriedade intrínseca da fibra individual.

A mercerização foi adotada como um método simples e barato para a modificação da superfície da amostra RDC. Tratou-se o resíduo industrial com soluções de NaOH a 1, 5 e 10 % m/m. O tratamento alcalino eliminou a lignina presente no resíduo industrial e teve um efeito degradativo significativo na amostra quando empregou-se a solução de NaOH a 10% m/m de NaOH. Esta solução alcalina causou uma redução de 26 % da massa molar da

amostra RDC. As amostras obtidas após a mercerização com as soluções de NaOH a 1 e 5% m/m são físico-química e mecanicamente similares.

A caracterização físico-química das espumas compósitas, preparadas com a fibra RDC não mercerizada e mercerizada, mostrou que a introdução de fibras no processamento da espuma rígida de poliuretano não alterou as suas propriedades estruturais e nem a sua estabilidade térmica. A introdução de até 4% m/m de fibras RDC não tratada no processamento da espuma não alterou a sua densidade, determinada como sendo 29 ± 2 kg/m³. Esta densidade aumentou para 37 ± 2 Kg/m³ quando a espuma foi processada com 16 % m/m de fibra RDC não mercerizada. A fibra de celulose promoveu o aumento da viscosidade da mistura resultante para o preparo da espuma compósita e alterou a morfologia das células. As células se tornaram mais defeituosas e apresentaram menores diâmetros quando comparadas com as células da espuma matriz. A introdução da fibra de celulose foi favorável ao aumento do módulo das espumas compósitas. A espuma matriz apresentou módulo médio de $4,43 \pm 0,29$ MPa, enquanto que a espuma compósita contendo 16% m/m de fibra RDC apresentou módulo médio de $5,07 \pm 0,59$ MPa. A partir do módulo elástico calculado para as espumas compósitas com a fibra RDC não tratada, observou-se que a fibra pode estar influenciando no aumento do módulo elástico da espuma matriz. As espumas compósitas ERPU1 a ERPU4 em relação à espuma compósita apresentaram um valor de módulo elástico experimental maior que o previsto, o que pode estar relacionado com aspectos químicos de interações e ligações não previstos no modelo usado. Já as espumas ERPU8 a ERPU16 apresentaram valores de módulos inferiores ao esperado, o que pode ser atribuído a aspectos como aglomeração de fibras, presença de defeitos na estrutura e alteração da sua morfologia. A introdução das fibras na espuma também teve uma contribuição favorável para a redução da sua condutividade térmica, determinada

como sendo igual a 0,031 W/m.K para a espuma matriz e 0,022 W/m.K para a espuma compósita ERPU16.

A partir da caracterização das espumas compósitas, contendo a fibra RDC mercerizada, não foi evidenciado uma contribuição do tratamento alcalino nas propriedades mecânicas das espumas compósitas, as quais apresentaram resistência mecânica inferior quando comparadas com as espumas compósitas preparadas com a fibra RDC não mercerizada (fibra virgem). Os valores da condutividade térmica das espumas compósitas foram maiores que o observado para as espumas com a fibra RDC virgem. A menor resistência mecânica e maior condutividade térmica das espumas compósitas contendo a fibra mercerizada podem estar relacionadas com a menor densidade dessas espumas, o que pode ser uma consequência da presença de umidade na amostra RDC mercerizada. A densidade é um fator decisivo nas propriedades das espumas de poliuretano.

O ensaio de biodegradação, realizado com a espuma matriz e espuma compósita ERPU16, mostrou o crescimento de micélios dos fungos *Aspergillus niger* e *Rhizopus oryzae* após 60 dias, em maior extensão, em relação aos demais fungos testados. O mesmo não foi observado para a espuma matriz. O crescimento desses fungos na superfície da espuma compósita ERPU16 indica que esta amostra é susceptível à biodegradação, no entanto, nos primeiros quinze dias de teste, foi necessário acrescentar água para aumentar a umidade dos meios onde as amostras se encontravam. Isto sugere que, mesmo a amostra ERPU16, seria mais susceptível a esses fungos em meios bastante úmidos.

O estudo apresentado neste trabalho qualifica o resíduo industrial como uma fibra de boa qualidade e com potencial para ser aplicada como carga em compósitos e também como uma fonte alternativa de fibras para a produção de papéis. Pode-se propor o uso de tratamentos físicos para melhorar a resistência mecânica da amostra, por exemplo, a

refinagem, que é um processo mecânico usado para desfibrilar a superfície da fibra de celulose.

O estudo físico-químico dos compósitos de espuma rígida de poliuretana- rejeito de fibra de celulose, somado aos resultados do teste de biodegradação, levaram a resultados promissores considerando a proposta deste trabalho, onde buscou-se a introdução de fibras vegetais no processamento da espuma rígida de poliuretana sem a perda de suas propriedades térmica e mecânicas, tornando o material final mais susceptível a biodegradação. Entretanto, é preciso mais esforços para que testes de biodegradação quantitativos sejam realizados e se tenha mais informações sobre a influência da fibra natural na biodegradação da espuma. Quanto às propriedades físico-químicas das espumas estudadas é necessário fazer um estudo do material após o seu envelhecimento.

PUBLICAÇÕES

- Periódicos:

Silva, M. C.; Lopes, O. R.; Colodette, J. L.; Porto, A. O.; Rieumont, J.; Chaussy, D.; Belgacem, M. N.; Silva, G. G. Characterization of three non-product materials from a bleached eucalyptus kraft pulp mill, in view of valorising them as a source of cellulose fibres. *Industrial Crops and Products*, 288-295, 2008.

Silva, M. C.; Takahashi, J.A.; Chaussy, D.; Belgacem, M. N.; Silva, G. G. Composites of Polyurethane Rigid Foam and Cellulose Fibre Residue. *Journal of Applied Polymer Science*, Submetido 29 de setembro 2008.

- Congressos internacionais:

Silva, M.C., Lopes, O.R., Colodette, J.L., Porto, A.O., Rieumont, J., Chaussy, D., Belgacem, M.N., Silva, G.G. Valorisation of by products from bleached eucalyptus kraft pulp mill. *AIP Conference Proceedings* 1042, pp. 246-248, 2008.

Silva, M.C., Chaussy, D., Belgacem, M. N., SILVA, G. G. Rigid Polyurethane Foam Reinforced with Cellulose Fiber for Use in Thermal Isolation. *French-Brazilian Meeting on Polymers*. Florianópolis, v. 2, p. a38, 2008.