

## RESÍDUOS FLORESTAIS COMO REFORÇO EM ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

R. A. Delucis<sup>1,\*</sup>, C. L. Petzold<sup>2</sup>, S. C. Amico<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, B. Agronomia. 91509-900. Porto Alegre/RS – Brasil. <sup>2</sup>Instituto de Química Orgânica  
\*rafael.delucis@ufrgs.br

### RESUMO

Este estudo visou estudar espumas rígidas de poliuretano (PU) utilizando óleo de mamona aditivado com óleo de glicerina como biopoliol e resíduos florestais provenientes florestas de pinus como reforços reativos. A produção das espumas rígidas de PU ocorreu pelo método de mistura manual com expansão livre, que foi efetivo para a preparação dessas espumas. A blenda de óleo de mamona com óleo de glicerina desacelerou a reação de polimerização quando comparada ao polioliol comercial. As partículas de madeira e casca utilizadas como reforços atuaram como sítios de nucleação. Dentre os reforços, a madeira apresentou resultados melhores que a casca e a mistura madeira+casca em razão do menor teor de cinzas e maior teor de holocelulose, os quais provavelmente condicionaram a reatividade do sistema poliuretano durante a expansão das espumas PU.

Palavras-chave: Espuma de poliuretano, pinus, madeira, casca.

### INTRODUÇÃO

Nas unidades industriais, os resíduos sólidos gerados durante o processamento da madeira são sobretudo oriundos dos fragmentos de madeira sobressalente da confecção de tábuas e da casca originada no pré-descascamento

de toras. O consumo industrial e doméstico de madeira gera cerca de 17 milhões de m<sup>3</sup> de resíduos florestais no Brasil, o que representa mais de 7% do que é produzido no mundo<sup>(1,2)</sup>. Até mesmo entre os resíduos urbanos, a madeira fragmentada possui destaque, onde ocupa grandes volumes de terra em aterros sanitários, trazendo problemas ecológicos relacionados à poluição do ar e lençóis freáticos<sup>(3)</sup>.

Como principal destinação, esses resíduos são empregados em sua forma pós-processada (e.g. serragem, cavaco e maravalha), bem como em forma de briquetes, pellets e carvão, para abastecimento de indústrias de conversão de biomassa em energia. A possibilidade do emprego qualificado desses resíduos florestais para a produção de novos materiais é uma alternativa atraente.

Estes resíduos podem, por exemplo, ser adicionados a espumas poliméricas, que são materiais bifásicos, onde polímeros termorrígidos formam túneis ou câmaras, no interior dos quais encontra-se a fase gasosa. Em geral, as espumas são materiais leves e resilientes, produzidos em uma ampla gama de propriedades térmicas e mecânicas, que podem ser facilmente adequadas, a fim de satisfazer suas exigências de aplicação. Dentre os principais polímeros utilizados para a produção de espumas, pode-se citar o polipropileno, o polietileno e o poliuretano.

A inserção de madeira em poliuretanos expandidos pode incrementar algumas propriedades mecânicas e térmicas dessas espumas. De fato, a afinidade natural entre os grupos NCO de isocianatos presentes no poliuretano e os grupos OH da madeira, bem como sua grande disponibilidade, tornam a madeira um candidato em potencial para estes estudos. A síntese de espumas de PU com ingredientes baseados em fontes biológicas, como fibras lignocelulósicas apresenta um grande apelo ambiental.

O precursor desta linha de pesquisa foi Aranguren e colaboradores<sup>(5)</sup> ainda em 2007, mas desde então, menos de uma dezena de trabalhos foram publicados. Os produtos madeireiros já utilizados incluem: fibras individualizadas<sup>(6)</sup>, polpas celulósicas<sup>(7,8)</sup> e pó de madeira<sup>(5,9)</sup>. Outros subprodutos da confecção de peças sólidas de madeira (e.g. casca, frutos e folhas) ainda não foram explorados.

O presente estudo visou estabelecer parâmetros iniciais sobre a viabilidade técnica da obtenção de espumas de poliuretano, utilizando um óleo vegetal aditivado com óleo de glicerina com biopoliol e resíduos florestais provenientes de pinus como reforços reativos.

## MÉTODOS

### Obtenção, preparo e caracterização da matéria-prima

Os resíduos florestais foram obtidos no setor de recepção de uma usina termelétrica, localizada no município de Piratini/RS. O material era proveniente de resíduos de *Pinus elliottii* gerados pelas serrarias, localizadas no entorno da usina mencionada e constitui-se de três tipos de resíduos florestais: cavacos de madeira (denominado M), mistura madeira+casca (MC com 60-70% de madeira) e casca (C) (Figura 1).



Figura 1 - Resíduos florestais provenientes de pinus: M – cavacos de madeira; MC – mistura madeira+casca; C – casca.

O resíduo selecionado foi seco em estufa de lâmpadas com circulação de ar à temperatura de  $50 \pm 5$  °C, até massa constante. Os resíduos foram peneirados e o material passante em 100 mesh foi recolhido. Posteriormente, o resíduo seco foi preparado em moinho de disco oscilante até 100% passante na malha de 40 mesh. Como caracterização, foram obtidos os teores de umidade total e de higroscopia em conformidade com a norma ASTM D7582, além do teor de cinzas por macro análise termogravimétrica em equipamento TGA 701 da LECO Corporation.

Para a caracterização química via úmida, parte das amostras foi climatizada até teor de umidade de 12% e moída em moinho tipo Willey, com peneira de 40 mesh. Posteriormente, foram realizados ensaios de teor de extrativos em etanol:tolueno (1:2) (norma T204 om-97), holocelulose conforme o método descrito

por Wise e colaboradores<sup>(10)</sup> e teor de lignina insolúvel em ácido (Klason) pela norma T222 om-98. Por fim, a densidade básica das amostras foi determinada utilizando-se uma balança analítica (resolução de 0,01 g), pelo método de imersão em água descrito na ASTM D2395.

### Obtenção e avaliação da espuma polimérica

Foram conformadas espumas utilizando-se um polioli difundido no setor industrial para comparação com as espumas foco do presente estudo, com polioli vegetal. Os demais ingredientes das espumas foram exatamente os mesmos, diferindo somente em relação à sua quantidade em cada formulação de espuma. Tais componentes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados para a conformação das espumas poliuretânicas.

<b>Componente</b>	<b>Descrição</b>
Diisocianato	Isotane DM
Extensor de cadeia	Etileno glicol
Catalisador	Tegoamin® DMEA
Agente tensoativo	Tegostab® B8404
Polioli comercial	Voranol® 466N
Polioli vegetal	Óleo de mamona
Polioli vegetal	Óleo de glicerina

Como mostrado na Tabela 1, utilizou-se o polioli comercial Voranol® 466N, da Dow Chemical, que é um polioli poliéter derivado do petróleo, recomendado para a obtenção de espumas rígidas. Já o polioli vegetal consistiu em uma blenda de óleo de glicerina e óleo de mamona em uma razão de 1:3.

A produção das espumas rígidas ocorreu por mistura manual. Primeiramente, a carga, o polioli, o agente tensoativo, e o agente expensor foram mecanicamente misturados em um recipiente por 60 s. Tal mistura foi deixada degasar por 2 min. Após, foi adicionado o MDI e o catalisador, e o sistema foi misturado por mais 20 s. Em seguida, a mistura foi vertida em um molde aberto. Todas as espumas foram obtidas com um teor de reforço de 5%.

A densidade de expansão livre da espuma foi avaliada de acordo com a norma ASTM D7487. Para tal, os ingredientes da espuma foram adicionados em um copo descartável de 50 ml, armazenado sob a ação de um exaustor até sua polimerização. Cortou-se o material excedente ao copo para se obter a massa da espuma (que permanece no copo) (Equação 1) e a densidade de expansão livre (Equação 2).

$$m_{\text{espuma}} = m_{(\text{copo} + \text{espuma})} - m_{\text{copo}} \quad (1)$$

$$D_{\text{EL}} = m_{\text{espuma}} / V_{\text{copo}} \quad (2)$$

onde:  $D_{\text{EL}}$  = densidade de expansão livre.

Durante a polimerização, alguns parâmetros foram avaliados, como tempo de creme, de fibra, de pega-livre e de expansão completa<sup>(11)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Teor de umidade e composição química dos resíduos florestais

A casca apresentou menores níveis de conteúdo total de umidade que os outros dois resíduos (Tabela 2), em razão da estrutura anatômica do floema (casca), a qual apresenta uma menor proporção de espaços intercelulares em comparação com o xilema secundário do vegetal (madeira)<sup>(12)</sup>. Lembra-se que as condições de secagem intrínsecas ao armazenamento de tais resíduos florestais devem ter influenciado o mecanismo de adsorção e dessorção de umidade entre os períodos de geração e amostragem dos resíduos<sup>(13)</sup>.

Tabela 2 – Características de teor de umidade (Tu) dos resíduos florestais.

	<b>Madeira</b>	<b>Madeira+casca</b>	<b>Casca</b>
Tu(%) total (%)	52,29	52,83	40,67
Tu(%) higroscópica (%)	2,94	2,65	5,95

Kim e Pal<sup>(14)</sup> citaram a umidade como agente de nucleação em espumas de poliuretano reforçadas. Segundos esses autores, a dessorção de água a partir da parede celular da madeira ocorre se a temperatura de processamento se aproxima de 100 °C. Esse vapor de água é quimicamente incompatível com o polímero

poliuretano, sendo encapsulado na interface polímero-madeira, prejudicando as propriedades mecânicas e térmicas das espumas finais.

Quanto aos componentes macromoleculares, verifica-se que a casca apresentou maiores níveis de compostos extrativos e lignina em comparação aos demais resíduos, bem como um menor teor de holocelulose (Tabela 3).

Tabela 3 - Características químicas dos resíduos florestais de *Pinus elliottii*.

	<b>Madeira</b>	<b>Madeira+casca</b>	<b>Casca</b>
Holocelulose (%)	55,21	57,05	36,74
Lignina (%)	31,21	33,43	36,78
Extrativos (%)	2,45	3,06	3,83
Cinzas (%)	0,54	0,25	1,06

Os valores da Tabela 3 indicam similaridade entre as matérias-primas referidas como madeira e mistura madeira+casca, o que é esperado devido à maior proporção de madeira presente na composição deste resíduo. De maneira geral, os resultados das análises químicas dos resíduos florestais estão concordantes com os obtidos em estudo anteriores. Chen e colaboradores<sup>(15)</sup> avaliaram a madeira de pinus proveniente do norte dos Estados Unidos e relataram teores de lignina e extrativos de 28,8 e 4,6%, respectivamente. Já Mattos e colaboradores<sup>(16)</sup> avaliaram a madeira de *Pinus taeda* proveniente de um plantio gaúcho (assim como o *Pinus elliottii* do presente estudo) e obtiveram teores de extrativos, lignina, holocelulose e cinzas de 6, 31, 51 e 0,4%, respectivamente. A soma dos constituintes macromoleculares está dentro dos limites encontrados na literatura<sup>(17,18)</sup> referente a diversos materiais lignocelulósicos (e.g. madeiras, cascas, talos, etc.), que estão numa faixa entre 79 e 95%.

Já quanto ao teor de cinzas, a casca apresentou valores médios superiores, o que se deve à maior concentração de nutrientes decorrente da intensa atividade fisiológica atribuída a esses tecidos<sup>(19)</sup>. Tais resultados favorecem a utilização da madeira e da mistura madeira+casca, em detrimento da casca, pois as cinzas são indesejáveis no descarte ou em aplicações em que a condutividade térmica seja importante<sup>(20)</sup>.

#### Reatividade do sistema poliuretânico

Com base na Figura 2, verificam-se incrementos significativos em todos os tempos de reação, com destaque para o tempo de fibra (169% maior) com o uso do biopoliol preparado no presente estudo em comparação ao polioliol comercial proveniente de fonte fóssil. Esse maior tempo de polimerização provavelmente se deve ao menor índice de hidroxilas presentes no biopoliol. O tempo de fibra é um indício do tempo de gel e o efeito retardado do uso do polioliol vegetal pode ser interessante, para os casos típicos de produção de espumas de poliuretano em moldes metálicos, onde um maior tempo de gel favorece um preenchimento homogêneo do molde. Esse comportamento ainda pode ser vantajoso no processo de polimerização *in situ* ou na produção de peças em formatos complexos, onde um maior tempo de gel favorece uma melhor conformação da espuma.

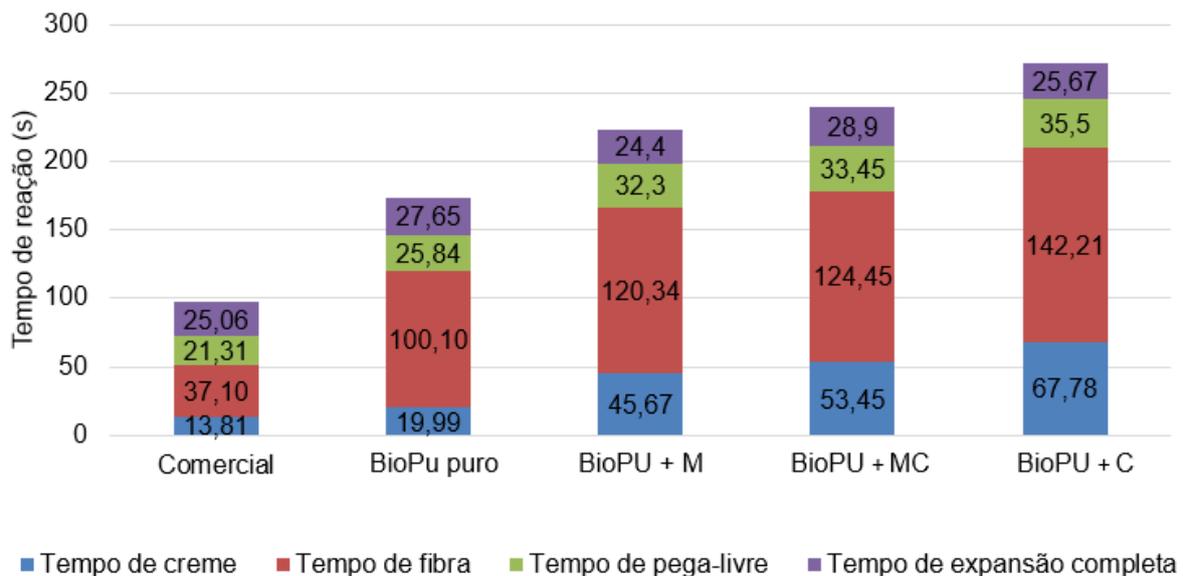


Figura 2 – Tempos de reação das espumas de poliuretano com e sem reforço.

### Densidades dos reforços e dos compósitos

Os valores médios de densidade básica foram similares, sendo 393, 388 e 372 kg.m<sup>-3</sup> para madeira, mistura madeira+casca e casca, respectivamente, com coeficientes de variação abaixo de 5%. A avaliação da densidade básica de resíduos florestais tem importância estratégica em razão de sua influência em custos relacionados à logística de transporte dessa biomassa.

A densidade da bioespuma de poliuretano pura foi semelhante ao PU comercial, pois embora maior em valores médios (120 contra 107 kg.m<sup>-3</sup>), pode ser considerada estatisticamente igual, considerando a dispersão dos dados em torno desses valores médios. Todavia, houve um incremento significativo na densidade das bioespumas quando os resíduos foram inseridos, embora a relação não tenha sido previsível pela lei das misturas, com base nas densidades das fases isoladas (Figura 3). Isto também foi relatado por Mosiewicki e colaboradores<sup>(9)</sup> e pode estar relacionado à formação de ligações uretânicas entre os grupos NCO presentes no isocianato e as hidroxilas presentes nos reforços lignocelulósicos.

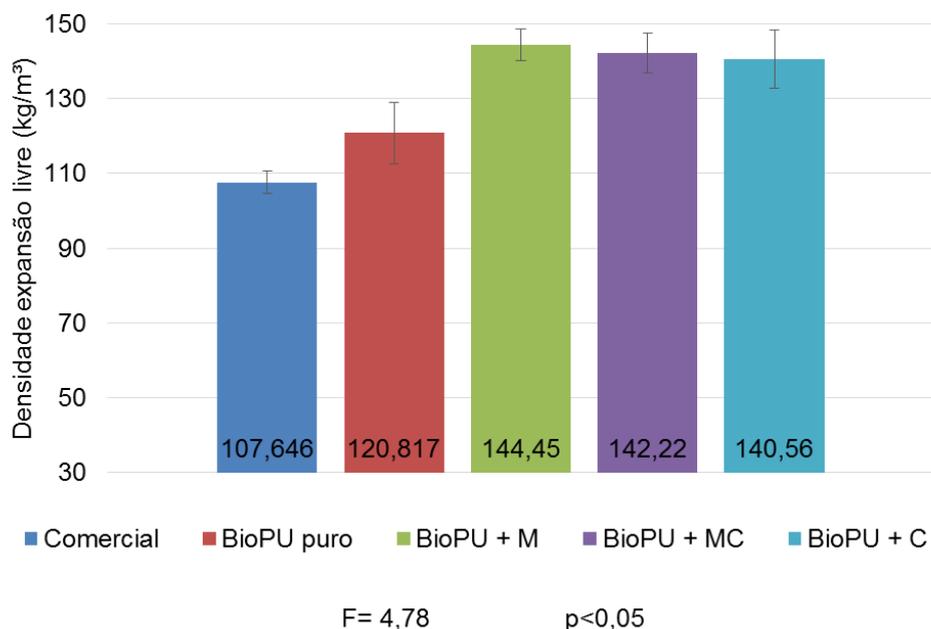


Figura 3 – Densidades de expansão livre das espumas poliuretânicas.

À semelhança dos resultados obtidos para a densidade, os tempos de reação foram maiores com a inserção dos reforços provenientes dos resíduos florestais, efeito que foi mais intenso no tempo de fibra (~20-25% em média). Comparando os três reforços, verifica-se que a casca desacelerou com maior intensidade os tempos de reação. Esse comportamento pode ser atribuído ao menor teor de hidroxilas presentes nesse resíduo, uma vez que seu teor de açúcares foi menor conforme apresentado na Tabela 3 por meio do teor de holocelulose.

Ainda sobre as espumas poliuretano reforçadas, conforme reportado por Mosiewicki e colaboradores<sup>(9)</sup>, a desaceleração do tempo de reação em decorrência da inserção de reforços lignocelulósicos, provavelmente se deve ao mecanismo de

impedimento estérico, onde os grupos NCO do isocianato acabam por estar distantes dos grupos OH do polioli e do reforço durante a polimerização. Essa diminuição da reatividade do sistema poliuretânico ainda ocasiona um aumento da viscosidade do polímero em estado líquido<sup>(6,9)</sup>.

## CONCLUSÕES

O método utilizado no presente estudo foi efetivo para a preparação de espumas rígidas de poliuretano utilizando uma blenda de óleo de mamona com óleo de glicerina como polioli e partículas de madeira e casca como reforços reativos. Em comparação às espumas de poliuretano preparadas com polioli comercial, o uso do polioli vegetal e dos reforços aumentou os níveis de densidade. Dentre os reforços, a madeira apresentou resultados melhores comparada à casca e à mistura madeira+casca, em razão do menor teor de cinza e maior teor de holocelulose, que provavelmente afetaram a reatividade do sistema poliuretano durante a expansão das espumas, aumentando os tempos de reação.

## AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado e à Evonik Degussa Brasil Ltda., pelo fornecimento dos reagentes do sistema poliuretano.

## REFERÊNCIAS

- (1) INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, **Relatório Iba 2015**. Disponível em: <[http://iba.org/images/shared/iba\\_2015.pdf](http://iba.org/images/shared/iba_2015.pdf)> Acesso em: 06 setembro 2016.
- (2) Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Faostat**. <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em: 05 setembro 2016.
- (3) ZHOU, H.; LONG, Y.; MENG, A.; LI, Q.; ZHANG, Y. Thermogravimetric characteristics of typical municipal solid waste fractions during co-pyrolysis. **Waste Management**, v. 38, n. 1, p. 194–200, 2015.

- (4) MIRANDA, I.; GOMINHO, J.; MIRRA, I.; PEREIRA, H. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes. **Industrial Crops and Products**, v. 36, n. 1, p. 395–400, 2012.
- (5) ARANGUREN, M. I.; RÁCZ, I.; MARCOVICH, N. E. Microfoams based on castor oil polyurethanes and vegetable fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 5, p. 2791–2800, 2007.
- (6) GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 273–279, 2013.
- (7) SILVA, M. C.; TAKAHASHI, J. A.; CHAUSSY, D.; BELGACEM, M. N.; SILVA, G. G. Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 6, p. 3665–3672, 2010.
- (8) GU, R.; SAIN, M. M. Effects of Wood Fiber and Microclay on the Performance of Soy Based Polyurethane Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 30–38, 2013.
- (9) MOSIEWICKI, M. A.; DELL'ARCIPRETE, G. A.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Polyurethane Foams Obtained from Castor Oil-based Polyol and Filled with Wood Flour. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 25, p. 3057–3072, 2009.
- (10) WISE, L. E.; MURPHY, M.; D'ADDIECO, A. A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. **Paper Trade Journal**, v. 122, p. 35-43, 1946.
- (11) UGARDE, L.; GÓMEZ-FERNANDEZ, S.; PEÑA-RODRÍGUEZ, C.; PROCIAK, A.; CORCUERA, M. A.; ECEIZA, A. Tailoring mechanical properties of rigid polyurethane foams by sorbitol and corn derived biopolyol mixtures. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 12, p. 3382-3387, 2015.
- (12) EVERT, R. F. **Esau's Plant Anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development**. 3rd ed. New Jersey: John Wiley & Sons; 2006. 601p.
- (13) SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; FIDÊNCIO, P. H.; CRUZ, M. P.; MALTHA, C. R. A.; PILÓ-VELOSO, D. Evaluation of chemical composition of Eucalyptus wood extracts after different storage times using principal component analysis. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 31, n. 1, p. 26-41, 2011.

- (14) KIM, J. K.; PAL, K. **Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites**. Berlim: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- (15) CHEN, Y.; TSHABALALA, M. A.; GAO, J.; STARK, N. M.; FAN, Y.; IBACH, R. E. Thermal behavior of extracted and delignified pine wood flour. **Thermochimica Acta**, v. 591, n. 10, p. 40–44, 2014.
- (16) MATTOS, B. D.; LOURENÇON, T. V.; GATTO, D. A.; SERRANO, L.; LABIDI, J. Chemical characterization of wood and extractives of fast-growing *Schizolobium parahyba* and *Pinus taeda*. **Wood Material Science & Engineering**, v. 11, n. 4, p. 209-216, 2016.
- (17) GARCIA, A.; ALRIOLS, M. G.; LABIDI, J. Evaluation of different lignocellulosic raw materials as potential alternative feedstocks in biorefinery processes. **Industrial Crops and Products**, v. 53, n. 2, p. 102–110, 2014.
- (18) SANTOS, P. S. B.; CADEMARTORI, P. H. G.; PRADO, R.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Composition and structure of organosolv lignins from four eucalypt species. **Wood Science and Technology**, v. 48, n. 4, p. 873–885, 2014.
- (19) OLANDERS, B.; STEENARI, B. M. Characterization of ashes from wood and straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 8, n. 2, p. 105–115, 1995.
- (20) KATAKI, R.; KONWER, D. Fuelwood characteristics of some indigenous woody species of north-east India. **Biomass and Bioenergy**, v. 20, n. 1, p. 17-23, 2001.

## FORESTRY WASTES AS FILLER IN RIGID POLYURETHANE FOAMS

### ABSTRACT

This study aimed at studying rigid polyurethane foams (PU) using castor oil spiked with glycerin oil as biopolyol and forestry wastes from pine forests as reactive fillers. The PU foams production was performed according to the manual mixing method with freely expansion, which was effective to prepare these foams. The blend of castor oil with glycerin oil slowed the polymerization reaction when compared to commercial polyol. The wood and bark particles used as reactive fillers acted as nucleation sites. Among the fillers, the wood presented better results compared with bark and wood-bark mixture, due to its lower ash content and higher holocelulose

content, which probably conditioned the reactivity of the polyurethane system during the expansion of the PU foams.

Key-words: polyurethane foam, pine, wood, bark.