

 M 2014

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ESTUDO DA SÍNTESE E APLICABILIDADE DO PRODUTO DE LIQUEFAÇÃO DA MADEIRA

TERESA ROSÁRIO MATOS MOREIRA
DISSERTAÇÃO DE Mestrado APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
Mestrado INTEGRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da síntese e aplicabilidade do produto de liquefação da madeira

Tese de Mestrado

de

Teresa Rosário Matos Moreira

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Factory RMDE, Lda



Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Co-orientadora: Prof. Luísa Carvalho

Orientador na Factory RMDE, Lda: Eng. Ricardo Valente



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2014

Agradecimentos

Ao Professor Fernão Magalhães, meu orientador, e à Professora Luísa Carvalho, minha co-orientadora, pelo acompanhamento, pela disponibilidade e generosidade reveladas ao longo da dissertação, assim como pelas críticas, correções e sugestões relevantes feitas durante a orientação.

Ao Professor Jorge Martins pela ajuda disponibilizada e pela opinião nos desafios da dissertação.

Ao meu orientador na empresa, Eng. Ricardo Valente, e ao Eng. Micael Morais pela oportunidade que me deram de iniciar esta investigação, pelo apoio financeiro, pela disponibilidade e conselhos durante este tempo.

A todos os técnicos e investigadores do Departamento de Engenharia Química com quem tive o prazer de trabalhar. Em particular, o técnico Serafim Pereira, o técnico Luís Matos e o técnico Nuno Guerreiro por toda a ajuda disponibilizada, pelos conselhos, pela amizade e paciência que demonstraram nestes meses.

À minha família por todo o apoio, pelo carinho e pelos conselhos, agradeço em especial aos meus sobrinhos pela força que me transmitem.

Ao meu namorado pela paciência, dedicação, amizade, apoio e conselhos que me deu em todos os momentos que precisei.

Aos meus amigos, em especial, à minha melhor amiga pela companhia, pelos conselhos e pela força que me deu.

Por fim, um especial agradecimento ao meu carro que me acompanhou todos dias neste caminho, que muitas vezes ouviu os meus desabafos, as minhas ideias e as minhas preocupações.

“None but ourselves can free our minds.”

Bob Marley

Resumo

No mercado global cada vez mais se procuram produtos de base biológica, produtos ditos "amigos do ambiente" que substituam os produtos derivados do petróleo. A liquefação da madeira é um processo promissor para a criação de um produto inovador a partir de um recurso renovável.

A liquefação da madeira foi realizada utilizando como agente de liquefação o etilenoglicol (EG) catalisado por ácido sulfúrico, a 160 °C.

Foram testadas diferentes proporções de madeira:etilenoglicol e de tempo de liquefação para o estudo da síntese da madeira liquefeita (ML). Além disso, foram realizadas diferentes análises ao produto obtido nas várias fases do processo, após a reação, evaporação do etilenoglicol que não reagiu e a secagem na estufa a 130 °C, de modo a conhecer e compreender as propriedades físico-químicas do material.

Após este estudo, foram realizados vários testes com o objetivo de estudar a aplicabilidade da madeira liquefeita como um produto termoplástico. Foi testada a adição de serrim como carga reforçante, a adição de endurecedores e de uma resina natural com o objetivo de aumentar a resistência da madeira liquefeita e, por fim, a aplicação da madeira liquefeita como verniz em madeiras.

Através do estudo das condições de síntese foi possível verificar que com o aumento da proporção madeira:etilenoglicol e do tempo de liquefação, a percentagem de liquefação também aumentava. Relativamente aos testes realizados, verificou-se que a adição de serrim ou de endurecedores na madeira liquefeita não influenciou as propriedades desta, enquanto que a adição da resina natural aumentou a flexibilidade do produto. A aplicação como verniz não foi bem-sucedida uma vez que a madeira liquefeita era absorvida pela madeira.

Palavras-chave (Tema): liquefação, madeira, etilenoglicol, biocopolímeros

Abstract

In our days the worldwide market demand for environmental friendly products is a duty and a prominent alternative to oil products derivatives. Wood liquefaction stands for success as an outstanding process based on renewable resources that can lead to the development of innovative products.

In this work, wood liquefaction was achieved at 160 °C by mixing ethylene glycol as a liquefaction agent and sulphuric acid as a catalyst.

Wood liquefaction synthesis is strictly related with several conditions that play an important role on process yield and final product quality. Considering this fact, a wide range of conditions were tested, such as the wood to ethylene glycol proportion and the liquefaction times. Furthermore, with the aim of knowing some physical-chemical properties, several analyses were used along the process, after reaction, evaporation of residual ethylene glycol and drying.

After this study, in order to realise the potential applicability of the wood liquefaction process in the development of a thermoplastic material, several tests were made considering the addition of sawdust as a structural charge, the use of hardeners additives and natural resins as structural resistance enhancers, and finally the study of its applicability as a varnish. The results show that the increase of the ethylene glycol proportion and liquefaction times increases the liquefaction percentage. The addition of sawdust and hardeners additives did not change the final product structural properties, however natural resin increases its flexibility. Due to absorption phenomena, the applicability as a varnish was not successful. Actually wood structure absorbs liquid wood.

Keywords: liquefaction, wood, ethylene glycol, bio copolymers

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Biomassa Lenhocelulósica	5
2.2	A madeira.....	5
2.2.1	Composição da madeira	5
2.2.2	Resinosas e folhosas	7
2.2.3	Propriedades térmicas	7
2.2.4	Tratamentos da madeira.....	8
2.3	Liquefação da madeira.....	9
2.3.1	Estudos desenvolvidos.....	9
2.3.2	Condições da liquefação	10
2.3.3	Mecanismo de reação.....	11
2.3.4	Rendimento de liquefação.....	12
2.4	Madeira liquefeita como biocopolímero	12
2.5	Compósitos poliméricos com madeira liquefeita.....	13
2.6	A madeira como um polímero termoplástico	13
3	Descrição Técnica.....	15
3.1	Liquefação em reator agitado	15
3.1.1	Pré-tratamento do serrim	15
3.1.2	Reação.....	15
3.1.3	Separação de fases e filtração	16
3.1.4	Evaporação sob vácuo	16
3.2	Liquefação em tubo de ensaio.....	17
3.2.1	Reação.....	17
3.2.2	Separação das fases e Filtração.....	17
3.3	Técnicas de caraterização	18
3.3.1	Termogravimetria (TGA)	18
3.3.2	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC - <i>Differential scanning calorimetric</i>)	

3.3.3	Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - <i>Fourier transform spectroscopy</i>).....	19
3.3.4	Análise mecânica dinâmica (DMA - <i>Dynamic Mechanical Analysis</i>)	20
4	Resultados e Discussão.....	21
4.1	Caraterização das propriedades físico-químicas	21
4.1.1	Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	21
4.1.2	Termogravimetria (TGA)	24
4.1.3	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	25
4.1.4	Análise mecânica dinâmica (DMA).....	26
4.2	Otimização do rendimento de liquefação	26
4.2.1	Reação em tubos de ensaio.....	26
4.2.2	Reação em reator agitado	29
4.3	Adição de serrim como carga reforçante.....	29
4.4	Adição de endurecedores	31
4.5	Aplicação como verniz	35
4.6	Adição de uma resina natural	37
5	Conclusões	39
5.1	Objetivos Realizados	40
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	40
5.2.1	Análise dos resultados.....	40
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	42
5.4	Apreciação final	43
	Referências	45
Anexo 1	Condições de liquefação.....	51
Anexo 2	Ficha técnica: HB FLEX CR 971 + CL 971 15H RED	52
Anexo 3	Caraterísticas das placas de madeira.....	53
Anexo 4	Ficha técnica: Fundo Aquatac	54

Índice de figuras

Figura 1- Estrutura química da celulose (A) e hemicelulose (B) [3]	6
Figura 2- Estrutura química dos precursores da lenhina: (1) álcool p-cumarílico (2) álcool coniferílico (3) álcool sinapílico. Adaptado de [3]	6
Figura 3 - Classificação das tecnologias de conversão da biomassa.	8
Figura 4 - Instalação experimental de reação	15
Figura 5 - Instalação experimental de evaporação	16
Figura 6 - Ensaio 1:3 (à esquerda) e 1:6 (à direita)	17
Figura 7 - Madeira liquefeita (sobrenadante) para os vários tempos de reação (15 a 165 min.) da proporção 1:5	18
Figura 8 - Resíduos obtidos após filtração e secagem para uma proporção 1:5	18
Figura 9 - Espectro FTIR da madeira liquefeita após evaporação do EG (MLAE), após secagem (MLAS) e do EG destilado	21
Figura 10- Espectro FTIR do EG antes da reação e do EG destilado	23
Figura 11 - Esquema reacional simplificado da conversão da biomassa em LA (1) e Mecanismo da degradação da celulose na liquefação com etilenoglicol (2)	23
Figura 12 - Hidrólise do 2-hidroxiethyl levulinato	24
Figura 13 - Resultado da análise do TGA (1) e -dTGA (2) para a amostra de serrim, madeira liquefeita após reação (ML) e após secagem (MLAS)	24
Figura 14 - Resultado obtido da análise de DSC para a madeira liquefeita após secagem	25
Figura 15 - Resultado obtido da análise do DMA para a madeira liquefeita após secagem	26
Figura 16 - Influência do tempo na proporção 1:3 a 160 ° C	28
Figura 17 - Influência do tempo na proporção 1:4 a 160 ° C	28
Figura 18 - Influência do tempo na proporção 1:5 a 160 ° C	28
Figura 19- Influência do tempo na proporção 1:6 a 160 ° C	28
Figura 20 - Variação da % de liquefação com a proporção utilizada	29
Figura 21 - MLAS sem e com adição de 1, 2, 5, 7, 10 e 20% de serrim (esquerda para a direita)	30
Figura 22 - Reação de um álcool com um aldeído	31
Figura 23 - Reação entre um isocianato com um grupo hidroxilo	32
Figura 24 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor poliisocianato alifático	32
Figura 25 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor poliisocianato alifático num molde de silicone (parte frente (A) e verso (B) do molde	33
Figura 26 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor diisocianato de difenilmetano oligomérico	34
Figura 27 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor diisocianato de difenilmetano oligomérico num molde de latão	35
Figura 28 - Aplicação de ML a placas de madeira sem (A) e com (B) aplicação prévia de tapa-poros	36
Figura 29 - Palhetas de goma -laca	37
Figura 30 - Produto obtido da mistura da MLAE com a goma-laca	38
Figura 31 - Filmes obtidos na prensa das amostras 1 a 5 e granulados obtidos da amostra 6	42

Índice de tabelas

<i>Tabela 1 - Alterações provocadas termicamente na madeira seca em atmosfera inerte (pirólise).....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2 - Quantidades utilizadas de cada composto.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3 - Quantidades utilizadas de ML e serrim</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 4 - Quantidade de tapa-poros aplicada em cada placa.....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 5 - Quantidade de goma-laca e serrim e tipo de serrim colocado em cada amostra</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 6 - Quantidades utilizadas de cada composto, volume reator e percentagem de liquefação.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 7 - Densidade dos compostos.....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 8 - Caraterísticas das placas utilizadas</i>	<i>53</i>

Notação e Glossário

H	Humidade	%
m_1	Massa de madeira húmida	g
m_2	Massa de madeira completamente seca	g
ρ_1	Densidade da madeira húmida	g/cm ³
ρ_2	Densidade de madeira seca	g/cm ³

Lista de Siglas

CE	Carbonato de etileno
DMA	Análise mecânica dinâmica
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DMI	Diisocianato de metileno 4,4 -difeníleno
EG	Etilenoglicol
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier
MLAS	Madeira liquefeita após secagem
MLAE	Madeira liquefeita após evaporação
TGA	Termogravimetria
LA	Ácido levulínico
LPWC	<i>Liquefied Wood Polymer composites</i>
ML	Madeira liquefeita
PE	Polietileno
PEG	Polietilenoglicol
PC	Carbonato de propileno
PLA	Ácido polilático
PP	Polipropileno
WPC	Wood-Plastic Composites

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A procura de materiais mais sustentáveis tem motivado cada vez mais o estudo de novas alternativas para a substituição das matérias - primas provenientes de fontes não renováveis como por exemplo, o petróleo ou o gás natural. Estes estudos vão de encontro à utilização de fontes renováveis como é o caso da biomassa lenhocelulósica.

Sendo os materiais lenhocelulósicos um recurso natural abundante, a sua utilização contribui para o desenvolvimento de uma economia global sustentável. Este facto é essencial para o funcionamento de várias indústrias, entre as quais as empresas geradoras de energia ou as produtoras de pasta de papel. No entanto, a utilização adequada destes recursos requer o conhecimento da composição química e das suas propriedades.

Existem vários tipos de recursos lenhocelulósicos, os quais podem ser agrupados em diferentes grupos: os subprodutos provenientes de indústrias de primeira (serração) e de segunda transformação (carpintaria, mobiliário, entre outros), resíduos da agricultura (como a cana de açúcar, palha, entre outros), resíduos florestais, resíduos sólidos urbanos e culturas energéticas (culturas destinadas à produção de energia a partir da biomassa).

Os subprodutos da indústria de primeira e segunda transformação podem ser reaproveitados não só para a produção de aglomerados de madeira ou para a produção de energia, mas também para a formulação de novos produtos.

Atualmente existem várias aplicações do subproduto de primeira transformação, o serrim: quer na substituição de plásticos como, por exemplo, os compósitos de madeira-plástico, que são constituídos por uma matriz de polímeros termoplásticos à qual se mistura uma percentagem de serrim; quer para a produção de adesivos “amigos do ambiente” de modo a substituir os adesivos sintéticos que são prejudiciais, não só para o meio ambiente, como também para a saúde humana.

A liquefação da madeira é o procedimento pelo qual se converte a madeira sólida em líquida. Trata-se de um processo promissor para a criação de novos produtos “amigos do ambiente” como é o caso dos adesivos.

O objetivo da presente tese é criar um produto a partir de um recurso renovável com propriedades semelhantes às de um termoplástico, a madeira liquefeita, desenvolvendo-o de tal forma que seja moldável através do aquecimento e que se possa transformar num objeto do quotidiano. Importa também que o produto final possa ser reprocessado (reciclado).

Ao longo do presente trabalho foram analisadas várias condições de síntese de liquefação, bem como as características físico-químicas do produto obtido. Este estudo envolveu também testes por adição de outros compostos e de utilização direta.

1.2 Apresentação da Empresa

A Factory RMDE, LDA, situada em Campanhã - Porto, é um centro de prototipagem do ramo do mobiliário onde *designers* podem desenvolver e acompanhar a evolução e otimização do seu produto em tempo real. Além disso, confere, após o desenvolvimento do protótipo, a possibilidade de produção em grande escala. A empresa conta também com um laboratório, o Factory Lab, usado para investigação e experimentação de novos acabamentos para aplicação em metais.

A Factory RMDE é uma empresa que vive os projetos dos criativos tornando-os realidade através de um grande conhecimento dos artesãos, da mistura com inovações tecnológicas e da coordenação através de uma equipa jovem e apaixonada.

A finalidade desta empresa é a prestação de serviços direcionados para as marcas que procuram soluções inovadoras e diferenciadoras associadas à longa experiência de artesãos e técnicos *handmade*, de forma a conferir valor ao produto final conjugado com as novas tendências e com a pouca ou inexistente exploração deste segmento de mercado.

1.3 Contributos do Trabalho

Atualmente, a conquista e conservação de um segmento de mercado, que cada vez mais se encontra saturado, incide sobre os produtos que apresentam características inovadoras.

A empresa Factory RMDE, LDA decidiu apostar na inovação para a criação de um novo produto, a madeira liquefeita. Inicialmente pensado para o ramo do mobiliário, este produto, dado o seu elevado potencial, poderá revolucionar o mundo dos plásticos e conseqüentemente, ter um efeito determinante no quotidiano da população mundial. Este produto consiste num material com base na madeira que após várias transformações é possível ser moldado e transformado num objeto do dia-a-dia.

O desenvolvimento do plástico foi uma das grandes inovações do século XX, contudo a madeira líquida poderá substituir o plástico que tem inúmeros aspetos negativos, tais como: não é biodegradável, pode conter substâncias tóxicas causadoras de doenças e problemas ambientais e, na maior parte dos casos, não é reciclável. Além disso, é um derivado do petróleo, uma fonte energética em crescente escassez.

Deste modo, sendo a madeira e os seus polímeros um recurso natural abundante, o objetivo da empresa é criar um produto que após misturado com outros componentes, origine um produto final com um aspeto extremamente parecido ao do plástico. Para além do aspeto, importa que este produto apresente uma das características mais importantes do plástico,

isto é, que seja moldável. Esta característica é essencial para o produto final uma vez que, na Factory, a ideia da madeira líquida surgiu como uma possível alternativa para a produção de peças de mobiliário cujo complexo *design* aplicado à madeira comum seria muito trabalhoso ou até mesmo impossível.

1.4 Organização da Tese

A tese é organizada em cinco grandes capítulos:

- Capítulo 1 - Introdução

Apresentação dos objetivos pretendidos bem como os aspetos inovadores e de realce da presente tese. É feita uma descrição da empresa, da sua área de intervenção bem como os contributos da tese para este setor empresarial.

- Capítulo 2 - Contexto e Estado da Arte

Descrição dos aspetos importantes relacionados com o tema, desde o conhecimento da composição e tratamentos da madeira, até à análise das várias vertentes (condições, mecanismos, rendimento e aplicações) da liquefação da madeira. São também analisados os vários estudos desenvolvidos relacionados com a liquefação.

- Capítulo 3 - Descrição técnica

Descrição dos procedimentos e materiais bem com as técnicas de caracterização realizadas ao longo do trabalho experimental.

- Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Inicialmente, são analisadas as características físico-químicas do produto obtido e as condições de síntese da liquefação, nomeadamente, a proporção madeira: etilenoglicol e tempo de liquefação.

Posteriormente, são analisadas as várias experiências realizadas com a finalidade de testar a aplicabilidade/finalidade do produto obtido.

- Capítulo 5 - Conclusões

Apresentação das principais conclusões obtidas ao longo da tese bem como as limitações e trabalho futuro para a melhoria dos resultados obtidos. Apresentação de outros trabalhos realizados no âmbito da tese.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Biomassa Lenhocelulósica

Atualmente, cada vez mais se procuram soluções alternativas ao consumo de produtos derivados de petróleo. Nas últimas três décadas, muitos investigadores têm trabalhado para o desenvolvimento de novos materiais utilizando recursos de biomassa lenhocelulósica e tirando partido das propriedades dos polímeros que a constituem: os polímeros de hidratos de carbono, celulose e hemicelulose, e um polímero aromático, a lenhina.

São várias as vantagens da utilização de materiais lenhocelulósicos, tais como a obtenção de produtos finais leves, o seu baixo custo, a biodegradabilidade e a inexistência de subprodutos tóxicos significativos [1]. Desta forma, a utilização destes produtos é um fator importante, não só por superar os problemas ambientais inerentes ao processo produtivo mas também por acrescentar valor ao produto final.

Estes materiais podem ser agrupados em quatro categorias: subprodutos de indústrias de primeira (serração) e de segunda transformação (carpintaria, mobiliário, entre outros), resíduos da agricultura, resíduos sólidos urbanos e culturas energéticas. Atualmente os subprodutos de indústrias de primeira e segunda produção são a maior fonte de biomassa para produção de energia [2].

2.2 A madeira

A madeira é utilizada pelo homem desde os tempos primitivos e, de facto, é muito provável que os primeiros homínídeos que habitavam o planeta há cerca de 1,5 milhões de anos, utilizassem a madeira em fogueiras para cozinhar e para se aquecerem [3].

A madeira é usada, desde então, na criação de inúmeros produtos como por exemplo instrumentos agrícolas e ferramentas, abrigos e casas, pontes, navios e barcos, flechas e arcos, carrinhos de mão e carroças, mobiliário entre outros [4].

Nos nossos dias a madeira e alguns dos seus derivados continuam a ser um material muito promissor na criação de novos produtos, dadas a sua utilidade e propriedades únicas, por ser um recurso renovável, reciclável, biodegradável e um dos polímeros naturais mais abundantes [5]. No entanto, a sua utilização é cada vez menor uma vez que existem materiais alternativos que, apesar de terem um impacto ambiental negativo, têm um preço competitivo e propriedades mais homogêneas que facilitam o processo de dimensionamento.

2.2.1 Composição da madeira

A madeira é um material heterogêneo cuja estrutura celular varia de acordo com as funções específicas que cada parte desempenha na árvore. Essas células dispõem-se no sentido radial,

tangencial, longitudinal e ligadas entre si, constituindo o tecido lenhoso. As variações físicas e anatómicas da madeira são grandes entre as espécies e dentro da mesma espécie, principalmente em função da idade e de fatores genéticos e ambientais [5]. Pode ser definida como um compósito biopolímero tridimensional composto por uma rede interligada por celulose, hemicelulose, lenhina e pequenas quantidades de extrativos e compostos inorgânicos [3].

A combinação da celulose (figura 1-A) com a hemicelulose (figura 1-B) denomina-se de holocelulose e, usualmente, representa 60 - 70 % do peso da madeira seca. Estes polímeros são constituídos maioritariamente por açúcares simples e são ricos em grupos hidroxilo responsáveis pela absorção de humidade por meio de ligações de hidrogénio.

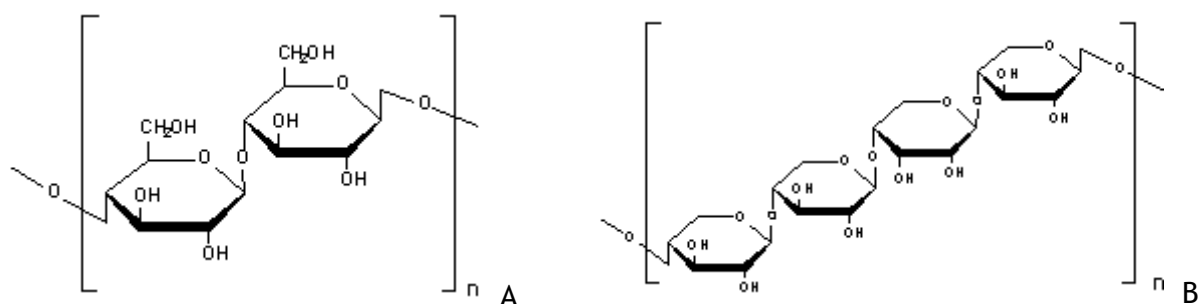


Figura 1- Estrutura química da celulose (A) e hemicelulose (B) [3]

A lenhina é um polímero tridimensional constituído por ligações C-O-C e C-C. Os precursores que a constituem são o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 2).

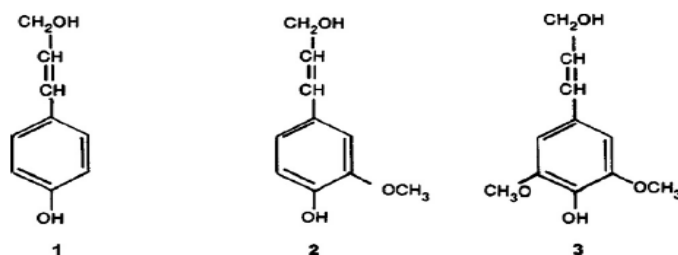


Figura 2- Estrutura química dos precursores da lenhina: (1) álcool *p*-cumarílico (2) álcool coniferílico (3) álcool sinapílico. Adaptado de [3]

Como resultado destes precursores, a lenhina é constituída por unidades do tipo guaiacílico (G, fenol com um grupo metoxilo), derivadas do precursor álcool *trans*-coniferílico, unidades do tipo *p*-hidroxifenilo (H, fenol sem grupos metoxilos), que resultam do precursor álcool *trans*-*p*-cumarílico e unidades do tipo siringílicas (S, fenol com dois grupos metoxilos) resultantes do precursor álcool sinapílico [6].

Esta macromolécula confere rigidez e impermeabilidade à parede celular, tornando a madeira uma estrutura resistente ao impacto, à compressão e, até determinado ponto, à flexão. Desempenha ainda um papel de proteção contra agentes patogénicos exteriores nas plantas superiores [6].

2.2.2 Resinosas e folhosas

A classificação botânica da madeira distingue-a em dois grandes grupos: as resinosas (em inglês *softwood*) e as folhosas (em inglês *hardwood*).

As espécies resinosas ou gimnospérmicas, também conhecidas por coníferas, provêm de árvores verdes com folhas em agulha tais como o pinheiro (*Pinus L.*) e a Espruce (*Picea*). Enquanto as folhosas ou angiospérmicas provêm de árvores com folha caduca, folha larga como por exemplo o bordo (*Acer L.*) e a bétula (*Betula L.*). Estes dois tipos não diferem só em termos do tipo de árvores a partir do qual derivam, mas também no tipo de células que as compõem.

De uma forma geral, as espécies resinosas contêm 40 a 45 % de celulose, 26 a 34 % de lenhina e menor percentagem de pentosanas (7 a 14 %) e as espécies folhosas contêm 38 a 49 % de celulose, 23 a 30 % lenhina e 19 a 26 % de pentosanas [3].

2.2.3 Propriedades térmicas

Os materiais lenhocelulósicos decompõem-se por aquecimento ou quando expostos a uma fonte de ignição. São dois os mecanismos pelos quais essa degradação ocorre.

O primeiro mecanismo, dominante a temperaturas inferiores a 300 °C, degrada os polímeros pela quebra de ligações químicas internas; desidratação (eliminação da água); formação de radicais livres, de grupos carbonilo, carboxilo, e hidroperóxido; a formação de monóxido de carbono e dióxido de carbono; e, finalmente, a formação de carvão (carbono amorfo) reativo. Por sua vez a oxidação do carvão reactivo resulta na combustão, que pode ser lenta ou incandescente. A oxidação dos gases combustíveis voláteis dá origem a uma combustão flamejante [7]. O segundo mecanismo, que ocorre a temperaturas superiores a 300 °C, envolve a clivagem das ligações secundárias e a formação de produtos intermediários, tais como monossacarídeos anidros, que são convertidos em produtos de baixa massa molecular (oligosacarídeos e polissacarídeos), com formação de produtos carbonizados [8].

Na tabela 1 estão apresentadas as variações físico-químicas sintetizadas por Schaffer (1973) quando a madeira, assim como seus derivados, são submetidos à ação do calor [9].

Tabela 1 - Alterações provocadas termicamente na madeira seca em atmosfera inerte (pirólise)

Temperatura (°C)	Alterações na madeira
55	A estrutura natural da lenhina é alterada. A hemicelulose começa a amolecer.
70	Começa a retração transversal da madeira.
110	A lenhina começa lentamente a perder peso.
120	O teor de hemicelulose começa a diminuir e a α -celulose começa a aumentar. A lenhina começa a amolecer.
140	A água de impregnação (água retida nas paredes das fibras) é libertada.
160	A lenhina funde e volta a solidificar.
180	A hemicelulose começa a perder peso rapidamente.
200	A madeira começa a perder peso rapidamente. Começam a formar-se resinas fenólicas e a celulose começa a desidratar.
210	A lenhina solidifica. A celulose amolece e despolimeriza. As reações endotérmicas transformam-se em exotérmicas.
225	A cristalinidade da celulose diminui e é retomada.
280	A lenhina atinge 10 % de perda de peso. A celulose começa a perder peso.
320	A hemicelulose é completamente degradada.
370	A celulose apresenta perda de 83 % de seu peso inicial.
400	A madeira é completamente carbonizada.

2.2.4 Tratamentos da madeira

A utilização da biomassa como fonte de energia é geralmente feita por seis grandes vias, como se mostra na Figura 3. A tecnologia de conversão termoquímica é a mais utilizada, incluindo três subcategorias: pirólise, gaseificação e liquefação direta [10].

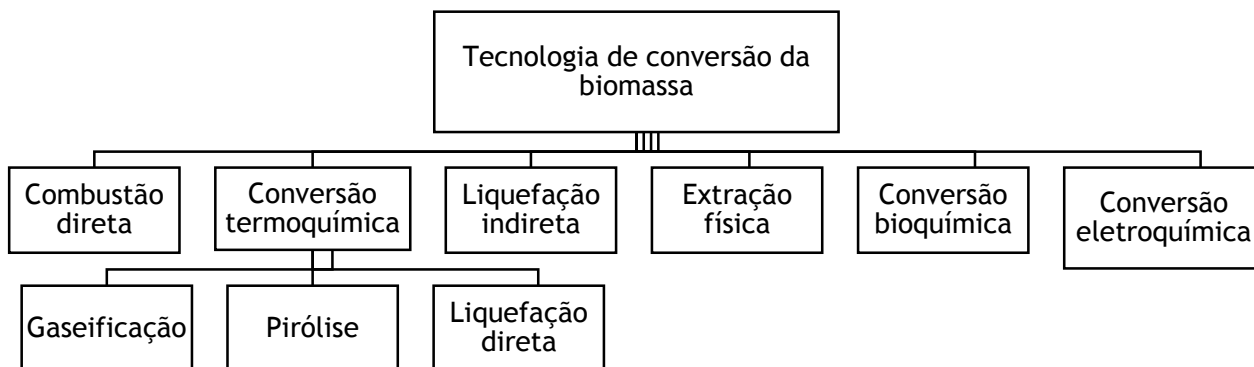


Figura 3 - Classificação das tecnologias de conversão da biomassa.

2.3 Liquefação da madeira

A liquefação de madeira baseia-se na conversão química ou termoquímica da madeira em materiais líquidos, isto é, ocorre a conversão dos resíduos lenhocelulósicos, como o serrim ou restos de madeira, em substâncias solúveis em solventes orgânicos como a acetona, o metanol, o dioxano, usando um agente de liquefação tal como os fenóis ou poliálcoois na presença ou na ausência de um catalisador [1]. De referir que quase todos os resíduos de madeira podem ser utilizados para a liquefação uma vez que os componentes primários das várias espécies de material processado têm estruturas químicas semelhantes [11].

Os materiais lenhocelulósicos são convertidos em produtos liquefeitos através de uma sequência complexa de mudanças na estrutura física e das ligações químicas [12]. Duas dessas etapas são a solvólise, da qual resultam subestruturas micelares semelhantes e a despolimerização de moléculas menores e solúveis.

Neste tipo de processo, a solvólise e a despolimerização dos principais compostos da madeira ocorrem simultaneamente, formando um produto final que é rico em grupos funcionais hidroxilo (-OH) [13]. Além disso, através da liquefação, os componentes lenhocelulósicos transformam-se em compostos com baixo peso molecular com alta reatividade, que podem ser usados em muitas aplicações úteis [14].

Vários estudos têm sido realizados no sentido de otimizar processos de liquefação total de materiais lenhocelulósicos sem produção de resíduos e que esta conversão seja favorável à criação de novos materiais de utilidade e “amigos do ambiente”.

2.3.1 Estudos desenvolvidos

Desde os primeiros estudos de conversão da madeira e da celulose em líquido, realizados em 1925 por Fierz-David, inúmeros trabalhos têm vindo a ser realizados sobre a liquefação de biorecursos tendo como objetivo principal a conversão de materiais lignocelulósicos em combustíveis [15].

Em 1946, foi patenteado um processo para converter materiais de origem natural contendo lenhina e celulose, particularmente do bagaço, num adesivo de madeira à base de compostos fenólicos, por reação do material sob temperatura e pressão elevada, na presença de fenol e ácido sulfúrico. No entanto, uma vez que as resinas de fenol-formaldeído são derivados do petróleo, que na época eram abundantes, esta abordagem não foi posteriormente adotada pela indústria [16].

Na década de 80, o mercado global começou à procura de produtos de base biológica, os chamados “produtos verdes”. Esta procura crescente foi favorecida pelo aumento da mecanização nos países subdesenvolvidos e pelo aumento da população, tendo sido esta procura semelhante aos combustíveis fósseis tradicionais.

Em 1980, *Hesse e Jung* patentearam um método de liquefação de madeira simples, onde utilizaram o fenol na presença de ácido clorídrico concentrado, para obter compostos de moldagem e resinas de revestimento [17]. Este método foi melhorado por *Ono et al* [18,19].

Shiraishi et al. (1992) utilizaram poliálcoois, tais como o etilenoglicol (EG), o polietilenoglicol (PEG) e glicerina em vez de fenóis como solventes de liquefação, na presença de um catalisador ácido a, aproximadamente, 150 °C, sob pressão atmosférica [20].

Desde então, a liquefação de madeira e de outros materiais lignocelulósicos na presença de fenol ou poliálcoois, tem sido estudada por vários autores [21 - 24].

Yamada e Ono (1999) usaram o carbonato de etileno (CE) ou o carbonato de propileno (PC) na presença de um catalisador ácido a uma temperatura elevada (120-150 °C) [25]. Estes autores verificaram que a taxa de liquefação da celulose com CE foi cerca de 10 vezes mais rápida do que a de liquefação com poliálcoois. No entanto, nem toda a biomassa reagiu com o agente de liquefação. Segundo os mesmos autores, uma liquefação satisfatória depende do tipo de lenhina utilizada, isto é, se a lenhina é proveniente de madeiras macias ou madeiras duras. Por exemplo, quando aplicada a madeira macia (cedro japonês e cipreste japonês), a liquefação não ocorreu. *Yamada e Ono* verificaram que este problema pode ser resolvido através da mistura de EG com CE [25].

Yao et al. (1993) investigaram a co-liquefação com o objetivo de obterem grandes proporções de biomassa liquefeita [26]. De referir que a co-liquefação é uma outra abordagem para o uso eficaz dos agentes de liquefação. Este estudo baseou-se na co-liquefação da madeira e do amido, uma vez que o amido é muito mais fácil para liquefazer mesmo para uma pequena proporção de líquido e concentração de catalisador. Este processo de liquefação realiza-se por etapas: primeiramente, a madeira é previamente liquefeita sozinha numa proporção elevada de líquido e em seguida é adicionado e liquefeito o amido. Este processo originou um alto rendimento de líquido com baixa formação de resíduos [27].

2.3.2 Condições da liquefação

As condições processuais básicas para a liquefação da madeira são a temperatura, o tempo de liquefação, o agente de liquefação e, em muitos dos casos, a presença de um catalisador.

A liquefação tradicional é processo moroso e realizado sob condições drásticas, tais como altas pressões, altas temperaturas (cerca de 300 a 500 °C) com ou sem catalisador e/ou através da redução dos gases. Embora este tipo de liquefação necessite de grandes quantidades de energia, o rendimento de produtos liquefeitos ainda não chega a atingir os 90 %, encontrando-se na ordem dos 40 a 60 %. No entanto, estudos mais recentes utilizam temperaturas na gama dos 240-270 °C, sem catalisador e temperaturas na gama dos 80-180 °C, na presença de um catalisador. Nestas referidas condições o rendimento obtido encontra-se na gama 90 a 95 % [27].

Relativamente ao agente de liquefação, são reportados na literatura várias substâncias tais como o fenol na presença de um catalisador (ácido ou base) [28, 29], os carbonatos cíclicos [30, 31], os líquidos iónicos [32], os esteres dibásicos sem grupos hidroxilos, ditos como “amigos do ambiente” [33, 34] e por fim os solventes poliálcoois na presença, geralmente, de um catalisador ácido [35].

2.3.3 Mecanismo de reação

A reação de liquefação da biomassa lenhocelulósica, realizada sob condições ácidas com reagentes de liquefação, tais como o fenol ou álcoois poliálcoois, dá origem a uma nova matéria-prima potencial para a síntese de materiais de origem natural [14]. Como referido anteriormente, a biomassa lenhocelulósica liquefeita mantém múltiplos grupos hidroxilo, que são utilizados como locais reativos para a preparação de poliésteres, poliuretanos e combustíveis. No entanto o mecanismo de liquefação da madeira é complexo e não completamente compreendido [14].

Jasiukaitytė *et al.* compilaram num artigo de revisão algumas tentativas feitas para descrever as etapas da reação utilizando modelos compostos [14]: Yamada e Ono propuseram um mecanismo de degradação da celulose em meio ácido com etilenoglicol [36]; Lin *et al.* tentaram explicar o mecanismo da reação da celulose com fenol sob condições catalisadas por um ácido utilizando celobiose como um composto modelo [37]; Kobayashi *et al.* utilizaram a celulose em pó, lenhina vaporizada e uma mistura destes dois componentes para estudar o processo de reação durante a liquefação com poliálcoois realçando a análise de formação de resíduos [38].

Diversos estudos mostram que a reação de condensação é o resultado das reações mútuas entre a celulose despolimerizada e os compostos aromáticos derivados da lenhina. Kurimoto *et al.* reportaram que, durante a liquefação de madeira, ocorre a reação de condensação intensiva entre os produtos solubilizados [12]. Os referidos autores observaram um atraso significativo no efeito da condensação, quando a liquefação de diferentes espécies de madeira foi realizada num sistema de polietilenoglicol e glicerol. De acordo com esse estudo, existem diferentes interações entre os fragmentos de lignina e o agente de liquefação que inibe a recondensação.

No entanto, na literatura é também possível encontrar referências que mostram que durante o processo de liquefação ocorre a recondensação da madeira degradada, especialmente na presença de um catalisador ácido e para uma pequena proporção madeira/agente de liquefação ($\geq 1/3$). Por este motivo torna-se muito difícil obter um líquido com grande concentração de madeira o que, muitas vezes, é considerado um inconveniente do ponto de vista de utilização da biomassa [25, 39].

2.3.4 Rendimento de liquefação

Uma vez que o produto final obtido da liquefação da madeira se assemelha a uma pasta, constituída por agregados complexos dos componentes da madeira degradados e modificados, é necessário diluir o produto com solventes apropriados. Assim, deste modo e com o objetivo de encontrar um método apropriado para determinar com precisão as quantidades de resíduo não liquefeito e para medir o rendimento (percentagem) de liquefação, foram estudados vários diluentes (solventes).

Estudos realizados demonstram que a utilização de uma mistura de reagentes é mais eficaz do que a utilização de um único reagente. *Yao et. al* (1994) concluíram que na liquefação da biomassa, na maioria dos casos, a utilização de apenas um solvente não seria capaz de dissolver completamente todos os componentes liquefeitos [40].

Do ponto de vista experimental, os sistemas que se mostraram mais eficazes foram os sistemas binários compostos por solventes com diferentes polaridades, um solvente doador de elétrons moderadamente polar, tal como dioxano, tetrahydrofurano ou acetona, e um outro solvente doador-aceitador de elétrons contendo hidroxilo, um solvente altamente polar, tal como metano, etilenoglicol ou água. O sistema binário dioxano-água foi registado como o sistema mais adequado para uma vasta gama de solventes de liquefação, sendo que uma proporção de 8:2 de dioxano:água foi recomendada como diluente universal para biomassa liquefeita [27].

2.4 Madeira liquefeita como biocopolímero

Apesar dos vários estudos que têm sido feitos nos últimos anos no âmbito deste tema, inúmeros desafios técnicos e fundamentais persistem.

A maioria destes estudos baseia-se na utilização da madeira liquefeita em biocopolímeros, ou seja, polímeros constituídos por diferentes monómeros de derivados da biomassa. Estes biocopolímeros incluem revestimentos [41], fibras de carbono [42], espumas [43], adesivos [44-46] e outros materiais poliméricos [47]. Em particular, o desenvolvimento de adesivos “amigos do ambiente” a partir de recursos renováveis e que podem ser um substituto para os adesivos sintéticos existentes, tem sido alvo de estudo durante os últimos anos.

A madeira liquefeita, composta por uma mistura de materiais lenhocelulósicos e pelo agente de liquefação que não reagiu, pode ser incorporada na produção de diferentes resinas sintéticas. Quando o fenol é utilizado como agente de liquefação, a madeira liquefeita pode ser utilizada na produção de resinas fenólicas através da mistura com formaldeído. Utilizando um poliálcool como agente de liquefação, a madeira liquefeita pode ser utilizada na produção de resinas epóxi, através da mistura com compostos epóxi, ou ser utilizada na produção de um adesivo à base de poliuretano se misturada com isocianatos [48, 49].

Ugovšek *et al.* (2011) fizeram uma análise às várias tentativas feitas ao longo dos últimos 20 anos para utilizar a madeira liquefeita como parte da formulação de adesivos [50]. Inicialmente, o desenvolvimento de adesivos para madeira liquefeita foi baseado na preparação desta com fenol e, posteriormente, adicionado formaldeído, o qual demonstrou aumentar a resistência ao cisalhamento dos adesivos [51, 52]; outros estudos foram realizados com base na aplicação da madeira liquefeita em sistemas de resina epóxi [53, 54]; houve ainda outras tentativas para misturar a madeira liquefeita com resinas sintéticas, tais como diisocianatos [55], ureia-formaldeído [56], melanina-ureia-formaldeído [57, 58] e resina fenol-formaldeído [50]. Segundo este autor, umas das desvantagens dos adesivos baseados na madeira liquefeita, além da durabilidade da ligação adesiva, é o baixo teor de madeira na mistura final do adesivo (cerca de 6,25 % dos 25 % de madeira liquefeita utilizada na formulação), uma vez que o objetivo é usar este recurso como parte da formulação de adesivos [50].

2.5 Compósitos poliméricos com madeira liquefeita

A transformação do produto final da liquefação num polímero termoplástico ainda é um desafio recente e pouco explorado. Os termoplásticos são materiais plásticos que podem ser fundidos repetidamente, tais como, por exemplo, o polietileno (PE) ou o polipropileno (PP). *Doh et al.* (2005) realizaram estudos relativamente à utilização da madeira liquefeita, após eliminação do solvente, como carga de reforço em termoplásticos. Os materiais obtidos são chamados de compósitos poliméricos de madeira liquefeita (*liquefied wood polymer composites*, LWPC). Vários tipos de produtos finais, utilizando o LWPC, podem ser eficazmente fabricados tendo em conta certos parâmetros, tais como o método de liquefação, o tipo de polímero, o conteúdo de madeira liquefeita e os tratamentos químicos. Os resultados reportados indicam que a adição de madeira liquefeita melhora a resistência e tenacidade dos polímeros virgens, com a vantagem de ser uma carga não-tóxica. De referir também que estes compósitos podem ser facilmente processados por meio de técnicas comuns como a injeção e moldagem por compressão [1, 59].

2.6 A madeira como um polímero termoplástico

Nos dias de hoje é possível encontrar no mercado alguns tipos de produtos que utilizam os subprodutos da indústria dos mobiliários de primeira e de segunda transformação, para a criação de produtos com propriedades termoplásticas. São exemplos os compósitos de madeira-plástico (*wood-plastic composites*, WPC) e o Arboform. De referir que estes produtos não se encontram relacionados com a madeira liquefeita até agora referida nesta tese. No entanto, estes produtos estão integrados no âmbito do objetivo proposto pela empresa: um

produto com base nos desperdícios do ramo mobiliário que possa ser transformado por moldação.

Os compósitos de madeira-plástico, vulgarmente conhecidos como WPC (wood-plastic composites), podem ser processados como um material termoplástico, derretidos e moldados tridimensionalmente.

Os WPCs consistem numa mistura de fibras da madeira, uma matriz de polímero termoplástico (como o PE, o PP e o ácido polilático (PLA)) e vários aditivos. A proporção de fibras de madeira pode variar, geralmente, entre os 50-90 %. As vantagens deste produto são o elevado grau de rigidez, a baixa expansão térmica e a alta resistência à humidade. Além disso, apresentam um grau de contração baixo, isto é, apresentam uma ligeira redução dimensional após a moldagem.

Estes materiais podem ser processados usando as técnicas convencionais como a extrusão, a moldação por injeção ou por compressão a quente. De referir que, durante o processamento dos WPCs, a temperatura não deve exceder os 200 °C devido à limitada estabilidade térmica das fibras de madeira [60].

Como é possível verificar, neste tipo de material, ainda se utilizam recursos não renováveis, no entanto, existe no mercado um material termoplástico, patenteado e cuja sua composição não é exatamente conhecida, produzido a partir de recursos renováveis: o arboform.

O Arboform® (Arbor, latim = árvore), conhecido comercialmente como “madeira líquida” (diferente do termo madeira liquefeita) é um termoplástico produzido pela empresa alemã Tecnar GmbH. A principal matéria-prima é a lenhina, sendo esta o segundo polímero natural mais abundante. A mistura da lenhina com fibras naturais (linho, cânhamo ou outras fibras de plantas) e um aditivo natural formam um compósito de fibra que pode ser processado a temperaturas elevadas e, assim, como um material termoplástico sintético, pode ser transformado em molduras, placas ou chapas nas máquinas convencionais de processamento de plástico. Desta forma é possível, segundo a empresa, produzir produtos comuns no dia-a-dia tais como uma caixa de computador ou uma jarra [61].

3 Descrição Técnica

3.1 Liquefação em reator agitado

3.1.1 Pré-tratamento do serrim

Procedeu-se à peneiração, numa gama entre 0,25 e 0,60 mm, de uma amostra de serrim de pinheiro bravo (*Pinus pinaster Ait.*). Posteriormente, a fração de serrim com interesse para o presente estudo foi seca numa estufa a uma temperatura de 103 °C, até massa constante.

3.1.2 Reação

A amostra de serrim seca foi misturada com o etilenoglicol (EG) (Panreac Química S.L.U, Barcelona, Espanha) numa proporção de 5:1, ou seja, 5 gramas de etilenoglicol por cada grama de madeira seca. Como catalisador, foi utilizado o ácido sulfúrico numa proporção de 3 % relativa à massa de EG. A seleção desta proporção baseou-se no valor ótimo reportado na literatura [41].

O processo de liquefação foi realizado num reator cilíndrico de vidro com uma capacidade de 350 mL, equipado com condensador, agitador e termopar (figura 4). O reator dispunha de uma camisa de termostatização, na qual circulava óleo de silicone com o objetivo de manter a temperatura interna do reator, aproximadamente, 160 °C. Os componentes reacionais foram agitados a 200 rpm através de uma pá de agitação ligada a um agitador electromecânico de modo a obter-se uma mistura mais homogénea.

O término da reação foi assegurado por diminuição brusca da temperatura, mergulhando a solução num banho de água fria.



Figura 4 - Instalação experimental de reação

3.1.3 Separação de fases e filtração

De modo a separar os resíduos sólidos (serrim que não reagiu) resultantes da liquefação, a solução final foi centrifugada (Centrifugadora 5810 R, *Eppendorf*) durante 1h e 30 min a 4000 rpm.

Após a remoção do sobrenadante (madeira liquefeita - ML), os resíduos sólidos resultantes da centrifugação foram solubilizados numa mistura de dioxano (Fisher Chemical, UK) e água, que é recomendada como diluente universal para a liquefação da biomassa, na proporção de 4:1 (v/v). Esta mistura foi realizada de modo a retirar a madeira liquefeita absorvida pelos resíduos e para, posteriormente, determinar a eficiência da liquefação por quantificação da massa de resíduo sólido que não reagiu.

Por fim, esta mistura foi filtrada, a pressão reduzida, num funil de Büchner com papel de filtro. O resíduo resultante foi seco numa estufa a 103 °C, durante 3 dias e, por fim, pesados.

A percentagem de liquefação foi calculada através da seguinte equação:

$$\text{Liquefação (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Massa de resíduo seco (g)}}{\text{Massa de madeira seca (g)}}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

3.1.4 Evaporação sob vácuo

O pH do sobrenadante foi ajustado para um intervalo entre 5,5 e 6 por adição de pequenos volumes de uma solução de hidróxido de sódio de 1 M.

Posteriormente, o etilenoglicol que não reagiu durante a liquefação foi evaporado a pressão reduzida e a uma temperatura de 120 °C durante 2 h utilizando um evaporador rotativo (Rotavapor R-200, *Büchi*) e uma bomba de vácuo (Bomba de vácuo V700 e controlador de vácuo V-850, *Büchi*), figura 5.



Figura 5 - Instalação experimental de evaporação

Desta etapa, obteve-se um produto com um aspeto viscoso, ainda com algum teor de etilenoglicol e que é denominado ao longo da tese como madeira liquefeita após evaporação (MLAE).

O produto final obtido foi vertido para uma placa de Petri e seco numa estufa a uma temperatura de 130 °C durante 24 h. Este produto denomina-se madeira liquefeita após secagem (MLAS).

3.2 Liquefação em tubo de ensaio

3.2.1 Reação

De modo a estudar as condições de síntese que influenciam o rendimento de liquefação e para efetuar uma análise integrada foram realizadas experiências para diferentes proporções madeira: etilenoglicol, 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6 e para diferentes tempos de liquefação, de 15 a 165 minutos.

Inicialmente, a amostra de serrim seca (pré-tratamento igual ao apresentado na subsecção 3.1.1) foi misturada com o etilenoglicol, na proporção pretendida, em tubos de ensaios. Com a ajuda de um agitador de tubos de ensaio e uma espátula homogeneizou-se a mistura. Posteriormente foi adicionado 3 % de ácido sulfúrico, com base na massa de EG e agitou-se novamente a mistura. De seguida os tubos de ensaio foram acondicionados num suporte, dentro de um banho a uma temperatura de 160 °C.

Por fim, com um período de 15 minutos retirou-se um tubo de ensaio e colocou-se em gelo de modo a terminar a reação (figura 6).

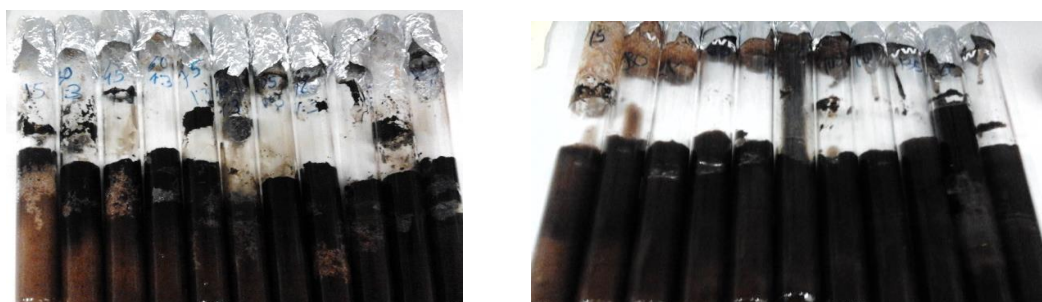


Figura 6 - Ensaio 1:3 (à esquerda) e 1:6 (à direita)

3.2.2 Separação das fases e Filtração

De modo a separar a madeira liquefeita dos resíduos sólidos (serrim que não reagiu), as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm durante 45 minutos. De seguida separou-se o sobrenadante dos resíduos não liquefeitos (figura 7).

Para determinar com precisão a percentagem de liquefação, adicionou-se aos resíduos não liquefeitos uma mistura de dioxano:água numa proporção 4:1. De seguida, filtrou-se a mistura

de modo a lavar os resíduos, uma vez que a madeira absorve o líquido resultante da liquefação. Posteriormente, colocaram-se os resíduos correspondentes a cada tempo numa estufa, durante 3 dias a 103 °C e, por fim, foram pesados (figura 8). A percentagem de liquefação foi calculada com base na equação 3.1.



Figura 7 - Madeira liquefeita (sobrenadante) para os vários tempos de reação (15 a 165 min.) da proporção 1:5



Figura 8 - Resíduos obtidos após filtração e secagem para uma proporção 1:5

3.3 Técnicas de caracterização

A maioria dos polímeros são geralmente sujeitos a alterações das propriedades físico-mecânicas sob o aumento de temperatura. Recorrendo à análise de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é possível obter-se informação importante em relação a transições e estabilidade térmica dos materiais compósitos.

3.3.1 Termogravimetria (TGA)

TGA é uma das técnicas de análise térmica usadas para quantificar as alterações de peso e a decomposição térmica de uma amostra. Segundos vários estudos a composição química, a taxa de aquecimento, a temperatura e as substâncias inorgânicas são os principais fatores que afetam o comportamento térmico da biomassa [59].

Este processo envolve a pesagem de uma amostra que, posteriormente, é colocada numa câmara de aquecimento, na presença de um gás inerte, sendo, neste caso, o azoto. O objetivo da presença do gás inerte é a remoção dos produtos da pirólise ou de combustão. A amostra é colocada num cadinho integrado numa balança interna que mede a perda de massa enquanto o sistema vai aquecendo até à temperatura pré-definida [3].

Esta análise foi realizada num analisador termogravimétrico (TG 209 F1, NETZSCH) para, aproximadamente, 50 mg de uma amostra de madeira liquefeita antes da evaporação do EG

(cadinho de platina), de uma amostra após a secagem na estufa a 130 °C e de uma amostra de serrim (cadinho de alumínio). A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min até os 900 °C numa atmosfera de azoto.

3.3.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC - *Differential scanning calorimetric*)

A calorimetria diferencial de varrimento, conhecida como DSC (*Differential scanning calorimetric*), é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições dos materiais em função da temperatura [62].

Neste processo o cadinho com a amostra e o cadinho de referência são aquecidos por meio de resistências separadas. Quando se desenvolve uma diferença de temperatura entre a amostra de referência devido a reações exotérmicas (libertação de energia calorífica) ou endotérmicas (absorção de energia calorífica) da amostra, a taxa de aquecimento é ajustada para eliminar esta diferença. Assim, a temperatura do suporte da amostra é mantida sempre idêntica à da referência [3].

Esta variação de entalpia em função da temperatura fornece dados qualitativos e quantitativos, permitindo obter informações relativas às alterações de propriedades físico e/ou químicas do material, como por exemplo, relativamente a temperaturas características (fusão, cristalização, transição vítrea) ou o grau de cristalinidade de um polímero.

Esta técnica pode ser utilizada para caracterizar, por exemplo, polímeros, materiais orgânicos e inorgânicos, entre outros.

Esta análise foi realizada num equipamento DSC 131 (Setaram) utilizando um cadinho de alumínio (100 µL). Foi analisada uma amostra madeira liquefeita após secagem a 130 °C de, aproximadamente, 10 mg numa atmosfera de azoto.

3.3.3 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier transform spectroscopy*)

A espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier, FTIR, é um método útil para a identificação de químicos quer orgânicos quer inorgânicos.

Na espectroscopia de infravermelho (IR), parte da radiação incidente é absorvida pela amostra e uma parte dela atravessa-a (modo de transmitância) ou é refletida (modo de reflexão). O espectro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando como que uma impressão digital molecular da amostra.

A espectroscopia de infravermelho pode ser aplicada na análise de líquidos, sólidos e gases. Através deste método é possível identificar materiais desconhecidos, determinar a qualidade ou a consistência de uma amostra e determinar a quantidade de componentes de uma mistura [63].

Foram analisadas amostras de madeira liquefeita antes da evaporação, após secagem e o etilenoglicol destilado utilizando o equipamento ABB - *Bomem Spectrometer*. A transmitância foi medida através do método célula ATR (reflexão total atenuada) numa gama entre os 4000 e os 600 cm^{-1} e com um número de varrimentos de 64.

3.3.4 Análise mecânica dinâmica (DMA - *Dynamic Mechanical Analysis*)

Análise mecânica dinâmica, também conhecido por DMA, é uma técnica indispensável para a determinação das propriedades viscoelásticas da maioria dos materiais poliméricos.

Esta é uma técnica em que uma pequena deformação ou tensão é aplicada ciclicamente numa amostra de geometria definida, sendo medida a resposta do material em termos de tensão ou deformação resultantes. Esta técnica é utilizada para caracterizar as propriedades de um material em função da temperatura, do tempo, da frequência, da amplitude de deformação, entre outros, ou da combinação destas variáveis [64].

Esta análise foi realizada para uma amostra de madeira liquefeita (5,0×6,0×1,1 mm), no equipamento de DMA 242 E Artemis (Netzsch), para um intervalo de temperatura entre os 25 e os 200 °C. A oscilação foi realizada a uma frequência constante de 1 Hz, tendo sido aplicada uma força de 1N a uma amplitude de 50 μm . Efetuou-se um ensaio de flexão em que a mostra foi fixada em apenas um ponto (single cantilever).

4 Resultados e Discussão

Numa primeira parte do trabalho, foram analisadas as propriedades físico-químicas das amostras de madeira liquefeita.

Posteriormente, otimizaram-se os parâmetros de liquefação de modo a obter-se um melhor rendimento do processo e, assim, uma menor quantidade de resíduos.

Numa segunda parte, o objetivo principal foi entender a aplicabilidade do produto obtido da liquefação da madeira, isto é, conhecer e melhorar as suas propriedades mecânicas de modo a obter um produto que possa ser transformado por moldação.

4.1 Caracterização das propriedades físico-químicas

4.1.1 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro do produto liquefação obtido após destilação e após secagem a 130 °C bem como do etilenoglicol destilado são apresentados na seguinte figura.

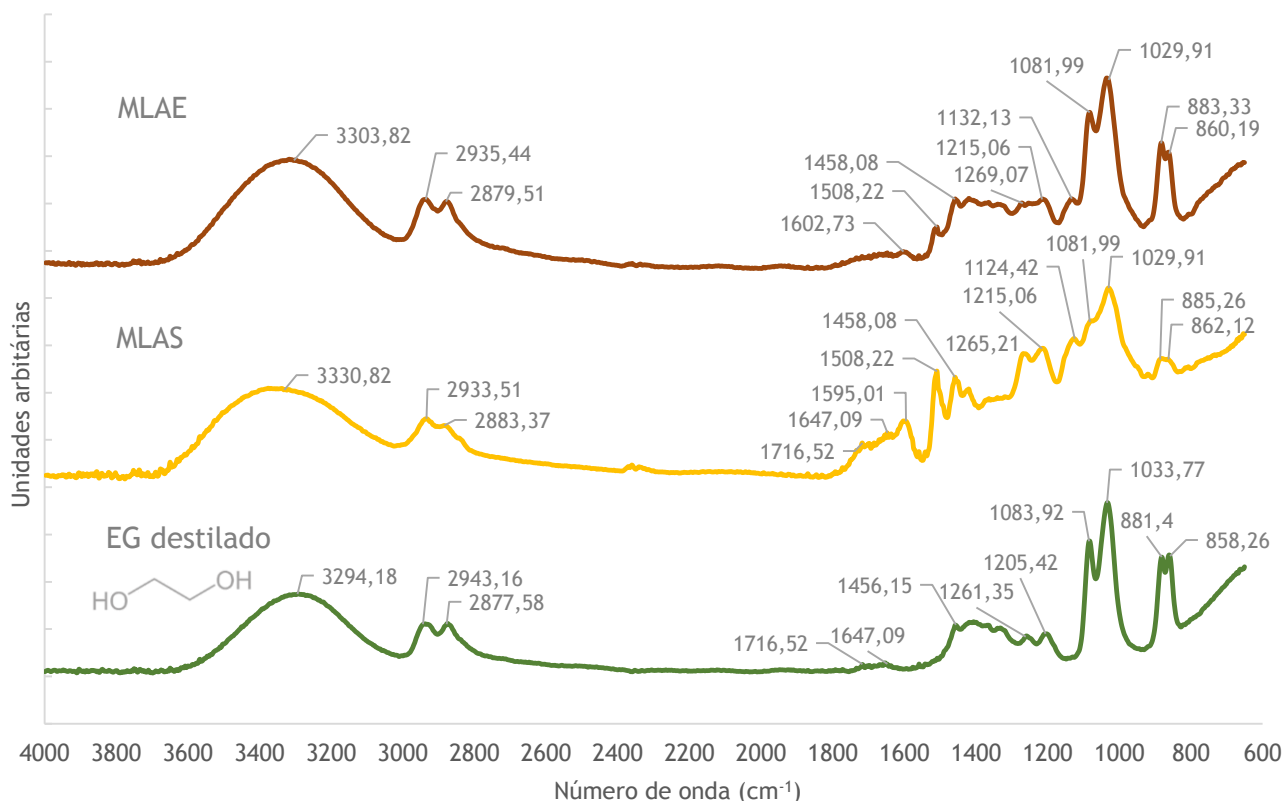


Figura 9 - Espectro FTIR da madeira liquefeita após evaporação do EG (MLAE), após secagem (MLAS) e do EG destilado

A análise das principais bandas obtidas, abaixo realizada, é baseada na revisão feita por Müller *et al.* (2009), relativamente à caracterização por espectroscopia FTIR da madeira (serrim) [65], por Budija *et al.* (2009) e Jasiukaitytė *et al.*, relativamente à caracterização por espectroscopia FTIR da madeira liquefeita após evaporação (MLAE), após secagem (MLAS) e ao EG destilado [13, 41].

É possível verificar que nos três espectros temos a presença de um pico na banda dos 3300 cm^{-1} que representa as vibrações do grupo hidroxilo, -OH. As bandas na região dos 2900 cm^{-1} , aproximadamente, correspondem à vibração das ligações -CH₂ associadas aos grupos metil e metileno.

O pico aos 1716 cm^{-1} , presente no espectro do MLAS e no do EG destilado, corresponde à absorção do grupo carbonilo, C = O, que se relaciona com o estiramento de cetonas saturadas, ésteres ou grupos carbonilos em cadeias alifáticas.

As bandas dos 1600 cm^{-1} ($\approx 1602\text{ cm}^{-1}$ para o MLAE e $\approx 1595\text{ cm}^{-1}$ para o MLAS) e dos 1508 cm^{-1} poderão estar relacionadas com as vibrações associadas à estrutura aromática presente na lenhina, ligações C=C, sendo deste modo possível verificar que a lenhina poderá ainda estar presente no filme obtido antes da evaporação e que o filme após a secagem mantém o carácter aromático. O pico aos 1647 cm^{-1} presente no espectro MLAS e do EG destilado corresponde à absorção do grupo -OH e do grupo C-O conjugado.

O pico aos 1450 cm^{-1} , aproximadamente, presente no espectro MLAE e MLAS está associada a deformações C-H (vibrações assimétricas em grupos metil, metileno e metoxilo) e no espectro do EG destilado está associado a deformações C-H deste composto. As bandas na região dos 1269 cm^{-1} no espectro MLAE e 1265 cm^{-1} MLAS estão relacionadas com as unidades do tipo guaiacílico (fenol com um grupo metoxilo) e às ligações C-O do grupo metóxi deste anel e ao estiramento do grupo C-O na lenhina. Relativamente à banda aos 1215 cm^{-1} , nestes dois espectros, esta pode estar relacionada com as unidades do tipo siringílicas (fenol com dois grupos metóxilos) e com o estiramento da ligação dupla do carbono da lenhina. Por sua vez, as bandas na zona dos 1200 cm^{-1} , no espectro do EG destilado estão relacionadas com o alongamento do grupo -CH da ligação C-OH dos alcoóis.

A banda no espectro MLAE aos 1131 cm^{-1} e no espectro MLAS aos 1124 cm^{-1} está associada com as vibrações da ligação C - O - C da celulose e hemicelulose.

Os picos aos 1083 e 1033 cm^{-1} no espectro do EG destilado estão relacionados com a deformação do grupo C-O da ligação CH₂ - OH do etilenoglicol (alcool primário). Relativamente às bandas 1081 e 1029 cm^{-1} no espectro MLAE e MLAS, estas correspondem a deformações C-H no plano do grupo guaiacil e deformações do grupo C-O.

As bandas na região dos 800 cm^{-1} são associadas às ligações β-glicosídicas além das deformações C-H da celulose ou a flexões fora-do-plano que indicam a presença de anéis aromáticos.

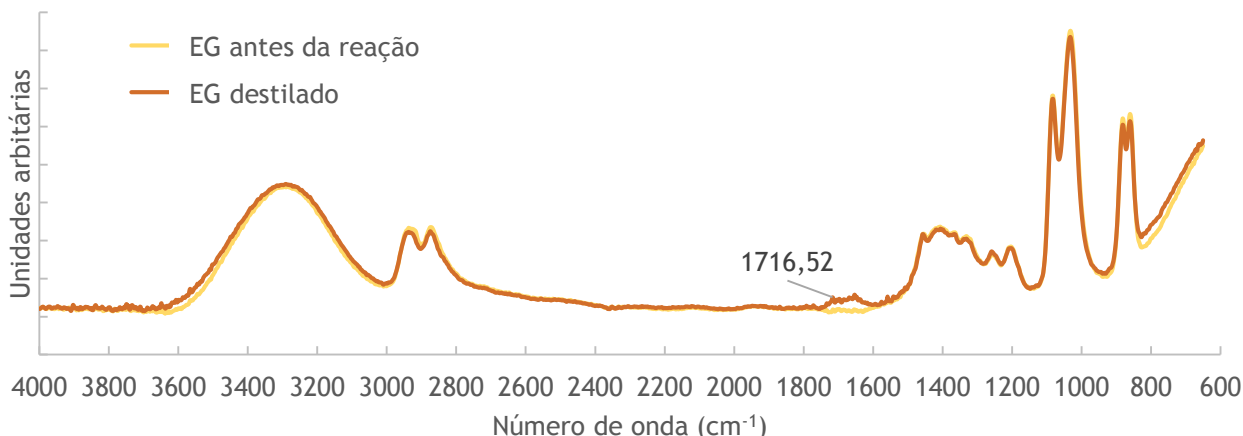


Figura 10- Espectro FTIR do EG antes da reação e do EG destilado

A figura 10 apresenta o espectro FTIR do EG utilizado antes da reação e do EG destilado. É possível verificar a presença de uma nova banda aos 1716 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento do grupo C=O de ésteres ou grupos carbonilos saturados nas cadeias alifáticas. Uma análise realizada por Budija *et al.* ao espectro FTIR de uma amostra de EG antes e após a reação mostrou que estas bandas estão relacionadas com a presença do ácido levulínico (LA). A presença deste ácido foi confirmada, pelos autores, através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [41].

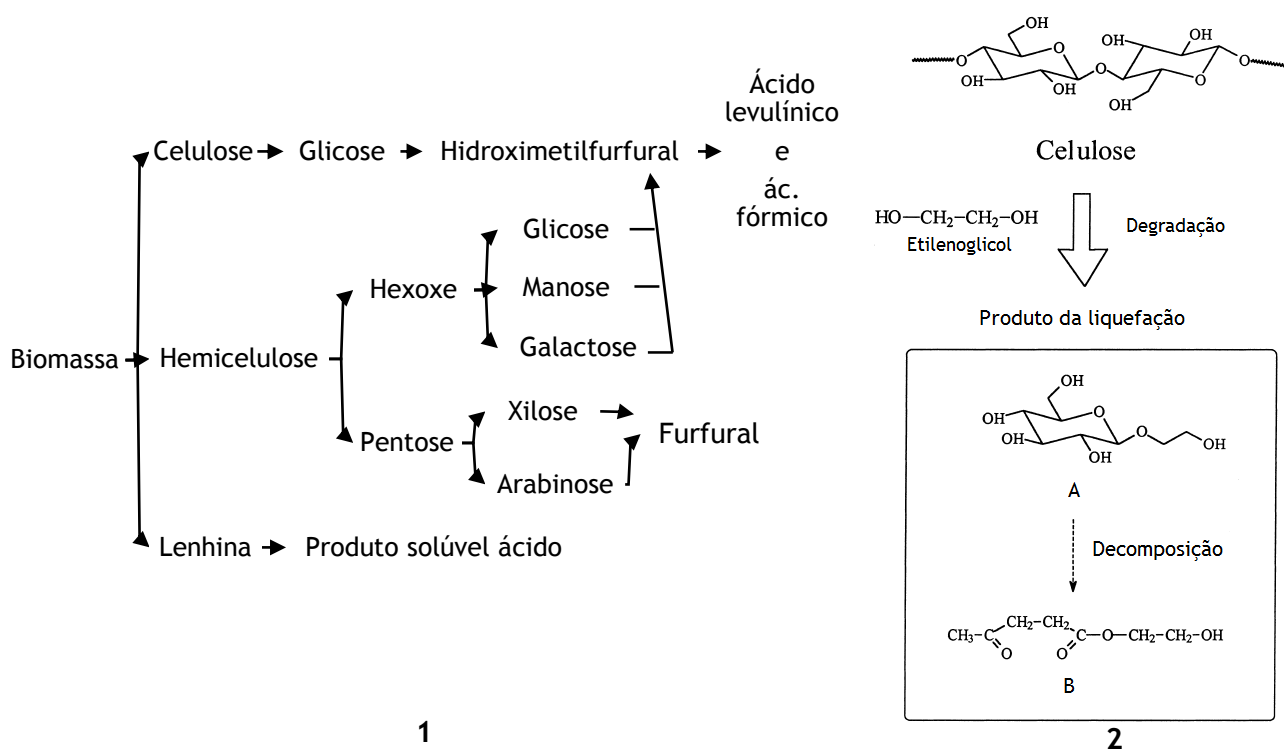


Figura 11 - Esquema reacional simplificado da conversão da biomassa em LA (1) e Mecanismo da degradação da celulose na liquefação com etilenoglicol (2)

Segundo Yamada *et al.* (1999) este ácido contém grupos carbonilos e carboxilos e pode formar-se durante a degradação ácida da celulose da biomassa, ou seja, através do composto hidroximetilfurfural obtido a partir da glicose (monómero da celulose) a altas temperaturas em meio aquoso ácido, figura 11 - 1. No caso da liquefação utilizando como solvente o EG, a celulose é degradada e produz consideráveis EG-glicosídeos (fig. 11 - 2A), durante a fase inicial da liquefação. No entanto, quando a liquefação é prolongada, os EG-glicosídeos são decompostos produzindo elevadas quantidades de 2-hidroxi-etil levulinato (fig. 11 - 2B). Na presença de água, este composto é hidrolisado formando o ácido levulínico (figura 12).

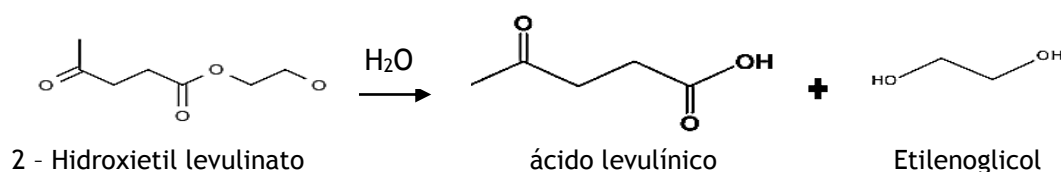


Figura 12 - Hidrólise do 2-hidroxi-etil levulinato

4.1.2 Termogravimetria (TGA)

Através da técnica de termogravimetria é possível determinar a perda de massa da madeira liquefeita em função da temperatura. Na figura 13 é apresentada a curva de TGA e a derivada desta curva (-dTGA) da madeira liquefeita após a etapa de reação e após a etapa de secagem a 130 °C e de uma amostra de serrim.

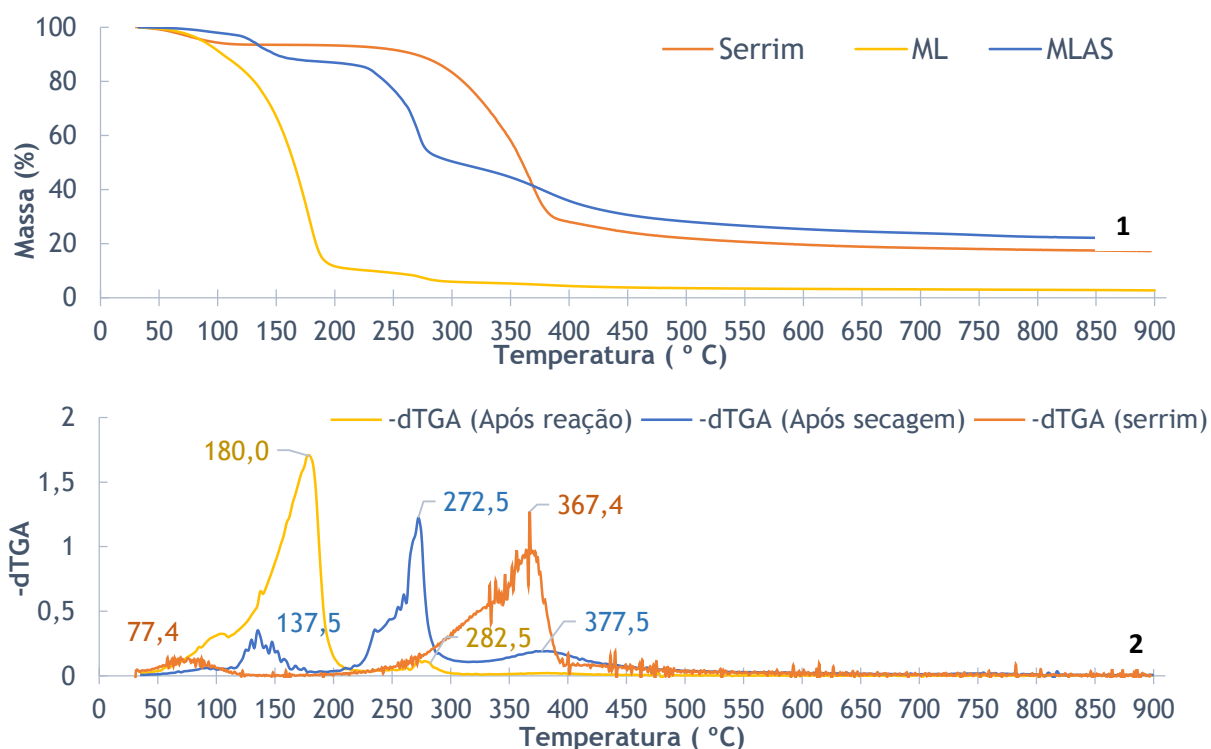


Figura 13 - Resultado da análise do TGA (1) e -dTGA (2) para a amostra de serrim, madeira liquefeita após reação (ML) e após secagem (MLAS)

A perda de massa inicial, cerca de 12 %, da MLAS está relacionada com a evaporação do solvente presente ainda no produto (entre 60 e 200 °C). O mesmo acontece com o produto final da reação (ML) em que podemos verificar uma curva decrescente, até cerca dos 200 °C, relacionada com a perda de massa do solvente que não reagiu durante a reação, cerca de 88 %. Esta perda dá-se, aproximadamente, até aos 200 °C, sendo esta temperatura sensivelmente a temperatura de ebulição do etilenoglicol.

A perda de massa, entre os 230 e os 290 °C, na curva da MLAS e, entre os 260 e os 290 °C, na curva da MLAE poderá estar relacionada com a decomposição inicial do ácido levulínico ou à evaporação deste uma vez que o seu ponto de ebulição é, aproximadamente, aos 246 °C.

O degrau entre os 280 e 400 °C estará relacionado com a decomposição dos principais compostos da madeira. Através da análise do TGA da amostra de serrim é possível verificar um degrau relativamente à perda de massa, entre os 200 e os 400 °C, o qual se deve à decomposição dos principais compostos da madeira nomeadamente a celulose, a hemicelulose e a lenhina [59]. Na curva da amostra de serrim é possível verificar um degrau inicial, entre 55 e 100 °C, que corresponderá à perda da água presente na amostra.

4.1.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Através desta técnica foi possível verificar que o produto obtido após secagem apresenta dois picos exotérmicos entre os 220 e 250 °C, aproximadamente (figura 14). Estes picos poderão estar relacionados com a perda de massa verificada na curva de TGA da MLAS, entre os 235 e 280 °C. Deste modo, através desta análise, poder-se-á afirmar que este pico está relacionado com a possível decomposição do ácido levulínico e não com a evaporação deste uma vez que, no caso da perda de massa por evaporação verificar-se-ia a presença de um pico endotérmico.

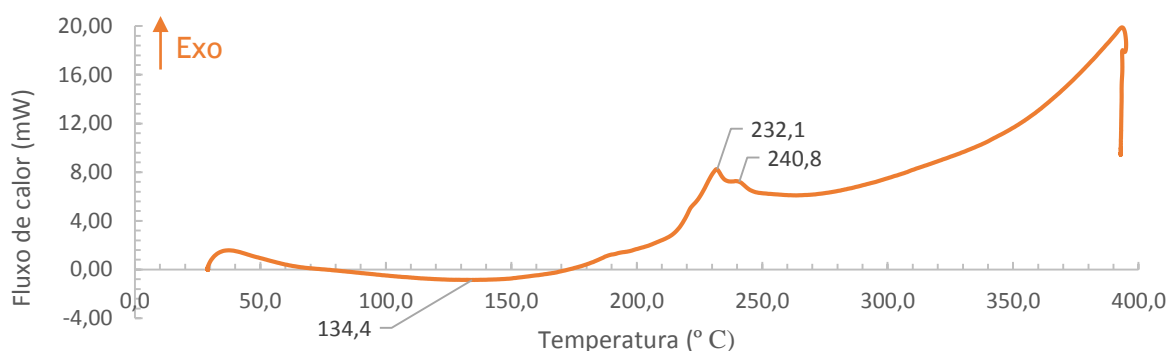


Figura 14 - Resultado obtido da análise de DSC para a madeira liquefeita após secagem

De referir também que parece existir um pico endotérmico bastante largo entre os 40 e os 200 °C, com um mínimo próximo dos 130 °C. Este pico poderá estar relacionado com a temperatura de fusão/amolecimento do produto, ou simplesmente com a evaporação do etilenoglicol residual.

De modo a relacionar esta temperatura (130 °C) com a possível temperatura de fusão do produto, foi colocada uma amostra de MLAS na vertical dentro de um frasco e, posteriormente, colocou-se numa estufa a 130 °C durante 10 minutos. Como resultado final, foi possível verificar que o produto não se espalhou na base do frasco, no entanto alterou a sua forma, evidenciando amolecimento devido ao aquecimento. Deste modo, é possível verificar que o produto apresenta uma temperatura de fusão/amolecimento, no entanto não flui, ou seja, não apresenta comportamento de líquido viscoso.

4.1.4 Análise mecânica dinâmica (DMA)

Apresenta-se na figura 15 o resultado obtido na análise da amostra de MLAE no equipamento de DMA. Nesta representação é possível observar a variação do módulo de armazenamento (*storage modulus*), E' , em função da temperatura (escala logarítmica) bem como a variação do fator de amortecimento ($\tan \delta$ ou *damping*), isto é, a razão entre o módulo de dissipação, E'' e o módulo de armazenamento, E''/E' , em função da temperatura.

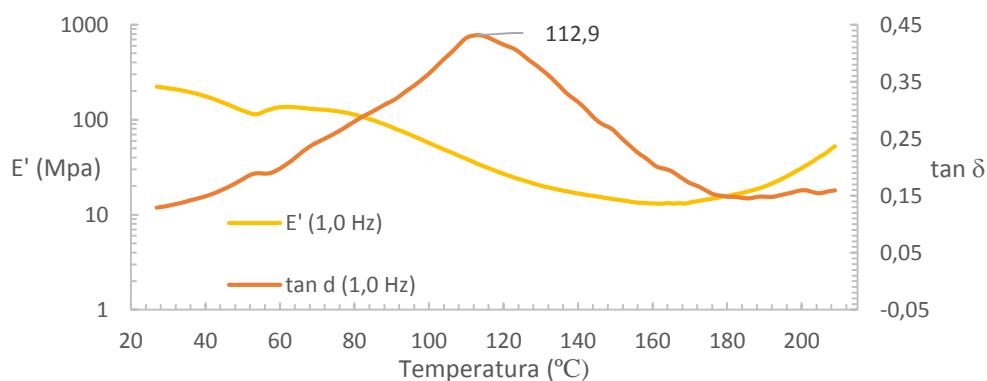


Figura 15 - Resultado obtido da análise do DMA para a madeira liquefeita após secagem

É possível verificar, no gráfico E' vs. T, a diminuição do E' a partir dos 61 °C até aproximadamente aos 160 °C bem como a presença de um pico aos 112 °C, no gráfico $\tan \delta$ vs. T. Estes dois fatores estão associados à perda de rigidez do material.

A partir dos 160 °C observa-se que o E' começa a aumentar, isto é, há um aumento da rigidez do produto. Este aumento poderá estar relacionado com a perda por evaporação do etilenoglicol residual, com ponto de ebulição de 200 °C, presente ainda na MLAS.

O pico aos 50 °C é desprezado uma vez que este poderá representar uma possível anomalia ou deslocamento da amostra.

4.2 Otimização do rendimento de liquefação

4.2.1 Reação em tubos de ensaio

De modo a determinar as melhores condições de liquefação foi estudada a influência da proporção entre a madeira e o etilenoglicol (1:3, 1:4, 1:5 e 1:6) e do tempo de reação (15,

30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150 e 165 minutos) no rendimento de liquefação. A temperatura de reação foi mantida, durante o processo, a 160 °C. Na tabela 2 são apresentadas as quantidades de cada composto utilizadas em cada experiência, tendo em conta um volume de 15 mL.

Tabela 2 - Quantidades utilizadas de cada composto

Proporção	1:3	1:4	1:5	1:6
Massa de Serrim (g) *	2,918	2,478	2,150	1,904
Volume de EG (mL) **	7,9	9,0	10,0	10,2
Volume de H ₂ SO ₄ (mL) **	0,14	0,16	0,18	0,19

Erro relativo: * $\pm 0,005$; ** $\pm 0,01$

É possível verificar, nas figuras 16 a 19, que com o aumento da proporção de solvente a percentagem de liquefação também aumenta ao longo do tempo. Neste caso, observa-se o aumento de cerca, de 10 pontos percentuais com o aumento da proporção. No entanto é de notar que, entre as proporções 1:5 e 1:6, a diferença na percentagem de liquefação já é muito pequena. Deste modo, confirma-se que é necessária uma maior quantidade de etilenoglicol para alcançar uma boa penetração do solvente no serrim e, assim, atingir a saturação para que a liquefação seja o mais completa possível.

Relativamente à influência do tempo de reação em cada proporção, é possível verificar que os valores da percentagem de liquefação aumentam cerca de 15 a 20 %, entre os 15 e os 165 minutos. O valor máximo atingido da percentagem de liquefação foi cerca de 50 % para um tempo de reação de 165 min e para a proporção 1:5 e 1:6.

De acordo com a literatura [41, 66], a percentagem de liquefação aumenta com o tempo para uma determinada proporção, atingindo em alguns casos uma percentagem de liquefação de 100% para um tempo de reação de 130 minutos e que apenas com 15 a 20 minutos de reação, é possível obter-se uma percentagem de liquefação superior a 50 %, o que, neste caso, não se verificou. É possível verificar a ocorrência de uma pequena diminuição da percentagem de liquefação após um certo tempo de reação prevista por Kurimoto *et al.* (1999) e que explicou este fenómeno como recondensação ou reprecipitação dos componentes da madeira. O tempo de reação a que esta diminuição ocorre depende das características da espécie de madeira (folhosas e resinosas) e do solvente utilizado.

No entanto, a não obtenção dos resultados previstos na literatura poder-se-á dever ao facto da reação não ter sido completa no tempo de estudo definido, uma vez que não se atingiu nas proporções estudadas, uma percentagem de liquefação de 100 %.

De referir que este método apresenta algumas limitações, uma vez que é difícil obter uma homogeneização razoável da mistura do solvente com o serrim, para além das perdas que se verificam ao longo das experiências.

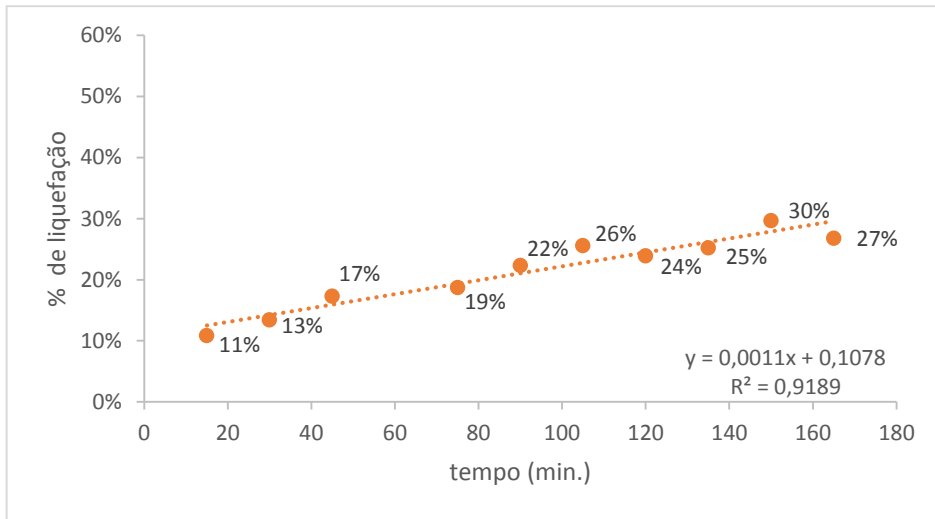


Figura 16 - Influência do tempo na proporção 1:3 a 160 °C

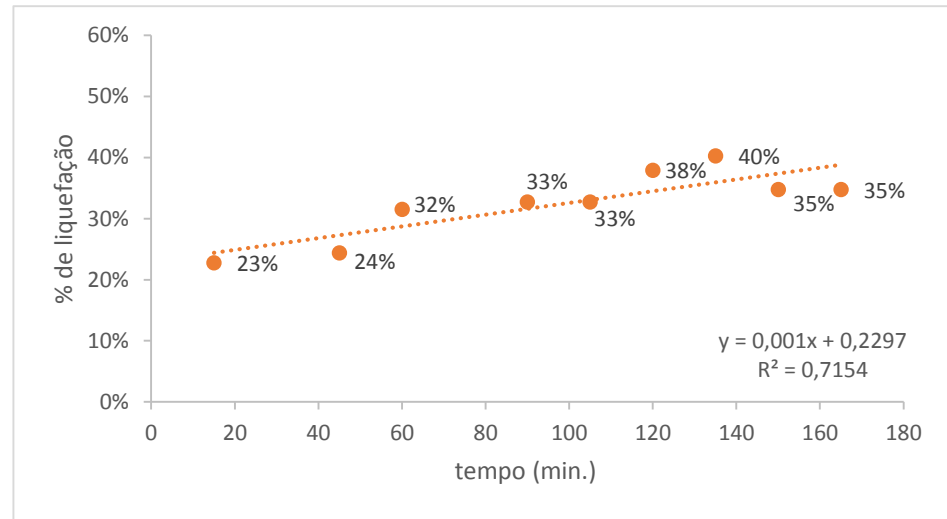


Figura 17 - Influência do tempo na proporção 1:4 a 160 °C

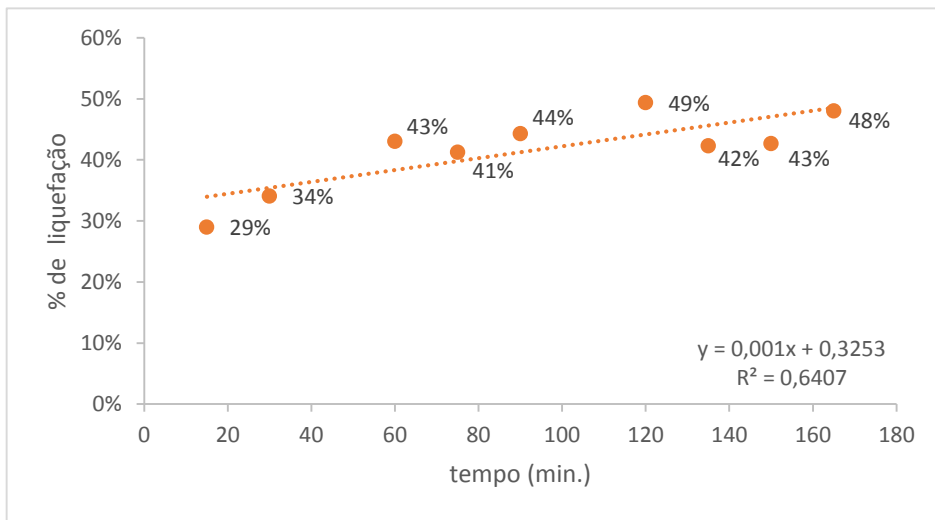


Figura 18 - Influência do tempo na proporção 1:5 a 160 °C

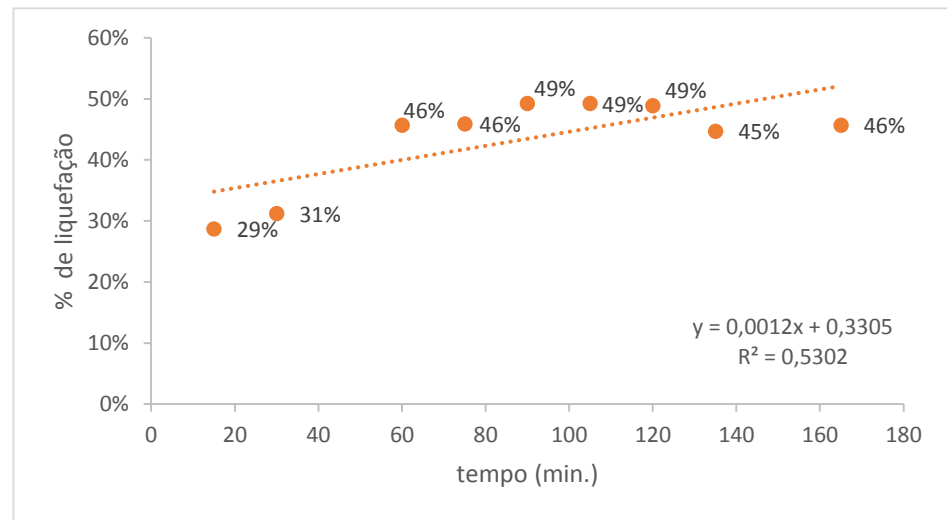


Figura 19- Influência do tempo na proporção 1:6 a 160 °C

4.2.2 Reação em reator agitado

De modo a determinar a melhor proporção madeira:etilenoglicol a utilizar, foram realizadas também experiências na proporção 1:3, 1:4, além da proporção inicial, 1:5. Estas experiências foram realizadas mantendo o tempo de reação de 160 minutos e a temperatura de reação a 160 °C. De referir que a percentagem apresentada para a proporção 1:5 é uma média das percentagens de liquefação obtidas nas várias experiências realizadas. Em anexo são apresentadas as quantidades dos vários compostos utilizados em cada reação (anexo 1). Com estes ensaios foi possível verificar, como referido anteriormente, que para uma proporção 1:3, e do mesmo modo para a proporção 1:4 e 1:5, esta reação é incompleta no tempo estudado, figura 20, havendo uma elevada quantidade de serrim que não passa ao estado líquido.

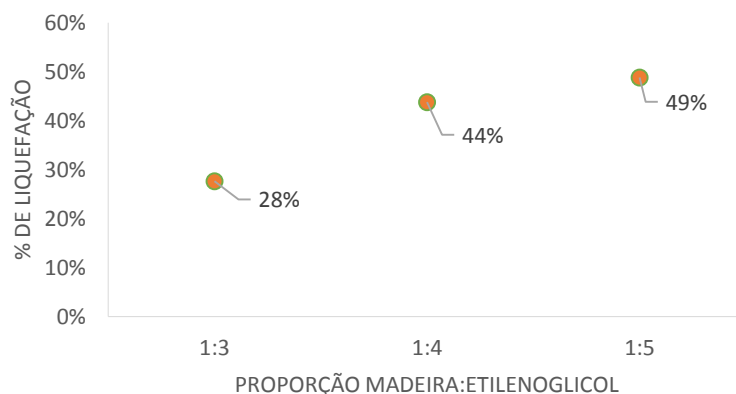


Figura 20 - Variação da % de liquefação com a proporção utilizada

No entanto, é possível comprovar que a percentagem de liquefação aumenta com o aumento da proporção madeira:etilenoglicol, como se tinha visto anteriormente. De referir também que os pontos obtidos para a liquefação, quer realizada num reator agitado, quer nos tubos de ensaio encontram-se, aproximadamente, na mesma gama de valores nas diferentes proporções de madeira: etilenoglicol para o mesmo tempo de reação.

De referir que durante este método verificam-se algumas perdas ao longo das experiências como por exemplo, perdas por evaporação do EG ou de resíduos durante a filtração.

4.3 Adição de serrim como carga reforçante

As propriedades mecânicas do filme de madeira liquefeita obtido após a secagem na estufa a 130 °C foram testadas de modo a conhecer o comportamento deste material.

Este produto apresentava um aspeto brilhante e resistente ao risco no entanto era muito frágil, isto é, quebrava facilmente ao aplicar-se uma pequena força, sendo este comportamento desfavorável no âmbito do objetivo da tese.

De modo a ultrapassar a questão da dureza, numa primeira tentativa, o produto final obtido da reação foi colocado no rotaevaporador, a 120 °C, eliminando-se a etapa de filtração. O objetivo deste procedimento foi manter o resíduo sólido como carga reforçante da madeira liquefeita. Como resultado desta experiência obteve-se o serrim que não tinha reagido seco, apenas com uma cor mais escura, uma vez que o líquido resultante, após evaporação do etilenoglicol, foi absorvido pelo serrim.

Numa segunda tentativa, misturou-se o produto obtido após a evaporação do etilenoglicol com 1, 2, 5, 7, 10 e 20 % de serrim seco, com base na massa de madeira liquefeita após evaporação (Tabela 3). Posteriormente colocou-se o produto durante 24 h numa estufa a 130 °C.

Tabela 3 - Quantidades utilizadas de MLAE e serrim

Massa de madeira liquefeita (g)	% de serrim
1,7349	0
1,8505	1
1,6319	2
1,6482	5
1,6104	7
2,3205	10
3,5568	20

Na figura 21, é possível comparar as várias amostras obtidas com uma amostra sem adição de serrim após secagem. Como se pode verificar com o aumento da percentagem de serrim, o aspeto da amostra final assemelha-se mais aos resíduos da liquefação. Para as amostras com uma menor percentagem é possível observar que a madeira liquefeita fica incorporada no serrim. No entanto, com o aumento da percentagem, é notório, principalmente para 10 e 20 %, que a amostra de serrim absorve a madeira liquefeita, ficando a amostra apenas com um aspeto mais escuro e compactada.

Relativamente à resistência, o material continuou quebradiço, não se alterando significativamente essa característica com a adição de serrim como carga reforçante.



Figura 21 - MLAE sem e com adição de 1, 2, 5, 7, 10 e 20% de serrim (esquerda para a direita)

4.4 Adição de endurecedores

Uma vez que a utilização do serrim como carga reforçante não resultou, procuraram-se novas soluções para tornar o material mais resistente. Deste modo tentou-se misturar a madeira liquefeita, após evaporação (incompleta) de etilenoglicol, com diferentes tipos de endurecedores. Foram realizados ensaios com vários tipos de endurecedores: uma solução de glioxal, um endurecedor de poliisocianato alifático e um endurecedor de diisocianato de metileno 4,4 -difeníleno (MDI) oligomérico.

- **Solução de glioxal**

Inicialmente, foi realizada a mistura da madeira liquefeita com uma solução de glioxal (Sigma-Aldrich, Saint Louis, USA). Este endurecedor é uma solução aquosa constituída por 40 % de glioxal e com uma densidade de 1,265 g/cm³, a 25 °C. O glioxal é um dialdeído, com fórmula molecular C₂H₂O₂, e de acordo com a literatura a reação do glioxal com o etilenoglicol E com as cadeias da celulose aumenta a possibilidade de ligações cruzadas entre estas cadeias o que, neste caso, iria tornar a madeira liquefeita mais rígida [67]. Na figura 22 é possível observar que um grupo aldeído pode reagir com um grupo hidroxilo para formar uma ligação covalente, neste caso, dá-se a formação de um hemicetal.

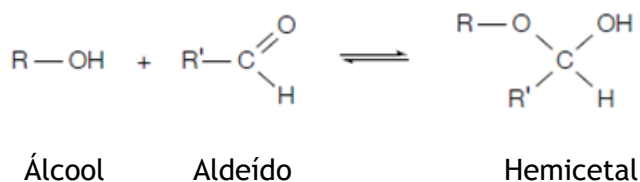


Figura 22 - Reação de um álcool com um aldeído

Esta mistura foi realizada com base na massa de solução obtida após a evaporação, isto é, foram adicionados 5 % em massa de glyoxal, ao produto final, tendo em conta a existência de apenas 40 % na solução.

A mistura final foi realizada com o produto ainda quente, o que levou à formação de grumos durante a mistura. O produto final desta mistura foi colocado numa estufa a 130 °C durante 24 h.

O resultado desta mistura não foi o esperado uma vez que o produto continuou quebradiço. De referir que os grupos aldeídos do endurecedor, além de reagirem com os grupos hidroxilo livres do produto da liquefação, também reagem possivelmente com os hidroxilos do etilenoglicol, uma vez que este não é removido completamente durante a evaporação a vácuo.

De referir que Budija *et al.* (2009) realizou um estudo para esclarecer qual dos componentes, madeira liquefeita ou agente de liquefação que não reagiu, contribuía com o maior número

de grupos -OH , na produção dos biocopolímeros. E, deste modo, compreender se a madeira liquefeita atuava como um poliálcool para as reações posteriores ou se atuava apenas como enchimento na preparação de biocopolímeros, ou ambos. Após análises ao produto de liquefação obtido após a evaporação, concluiu que este produto poderia entrar na preparação dos biocopolímeros como um componente “ativo” de um sistema de dois composto e não apenas como enchimento [41].

- **Poliisocianato alifático**

O endurecedor de poliisocianato alifático hidrofílico utilizado foi o BAYHYDUR® XP 2655 (Bayer MaterialScience, Pitsburgo, Estados unidos) baseado em diisocianato de hexametileno (HDI). Este composto apresenta um teor de grupos NCO de 20 - 21,7 % e uma densidade de, aproximadamente, 1,16 g/cm³. Na figura 23, é possível observar a reação entre um isocianato com grupo hidroxilo.

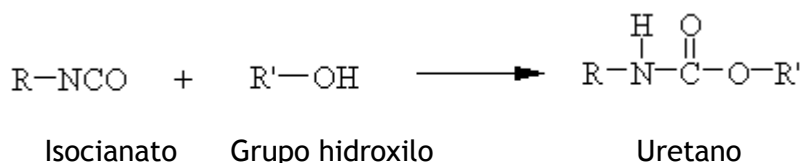


Figura 23 - Reação entre um isocianato com um grupo hidroxilo

5 % deste endurecedor foi misturado com uma amostra de madeira liquefeita após evaporação, esta mistura foi realizada com base na massa da amostra. Numa primeira fase, esta mistura foi vertida para uma caixa de petri forrada com papel de alumínio e colocada, posteriormente, numa estufa durante 24h a 130 °C, figura 24.

Como resultado desta etapa, o produto obtido apresentava uma ligeira resistência quando se tentava quebrar. No entanto não era perceptível se esta resistência era significativa e se aumentando o teor de endurecedor obter-se-ia um produto resistente.

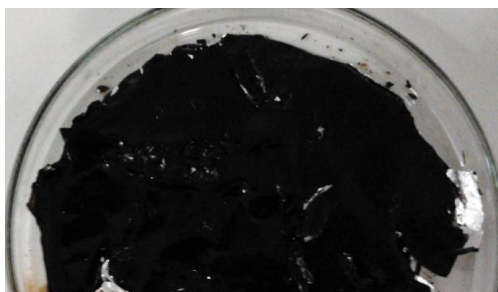


Figura 24 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor poliisocianato alifático

Para testar a resistência deste produto foram produzidos moldes de silicone de modo a criar provetes (710×240×6 mm³) para a realização de testes de tração, isto é, com o intuito de

submeter os provetes a um esforço tradicional de maneira a alonga-lo até à rutura e obter-se o valor da carga necessária para se dar a rutura do material.

Para a conceção destes moldes (114×114 mm²), foi utilizado um silicone, HB Flex Cr 971, ao qual se adicionou 5 % em peso de catalisador, CL 971 15H RED, isto é, por cada 100 g de silicone foram utilizadas 5 g de catalisador (Ficha técnica - anexo 2). Após a mistura, foi necessário esperar 15 h, à temperatura ambiente, de modo a obter-se o molde flexível de silicone.

Nesta segunda experiência, com o molde de silicone, foram misturados, novamente, 5 % do endurecedor com base na massa de MLAE. Este molde foi colocado na estufa durante 24 h a 130 °C.

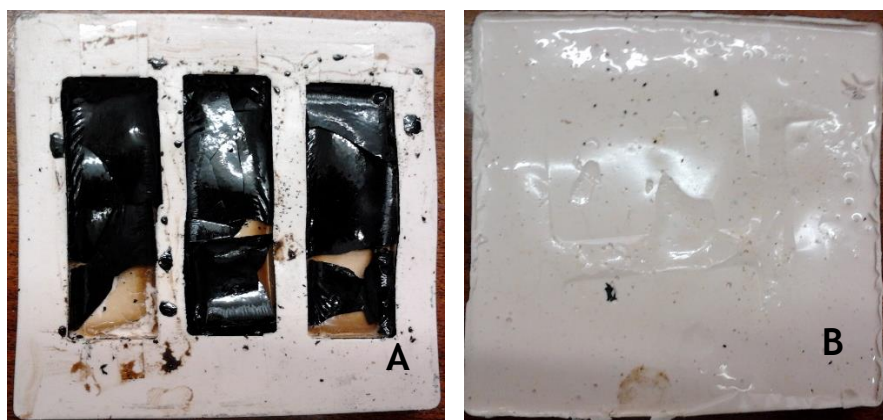


Figura 25 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor poliisocianato alifático num molde de silicone (parte frente (A) e verso (B) do molde

O resultado desta experiência não foi o esperado uma vez que o molde de silicone amoleceu significativamente, tornando-se pegajoso. Este amolecimento pode ser explicado pela absorção do produto, uma vez que apenas amoleceu nas zonas onde este foi colocado. Na figura 25 é possível verificar as deformações do molde na parte central (figura 25- B, verso do molde) onde foi colocado o produto, além disso é perceptível uma alteração de cor (cor acastanhada - figura 25-A) nessas zonas do molde. De referir que os provetes encontravam-se colados em algumas das zonas do molde e apresentavam um aspeto curvado, devido ao amolecimento deste. Ao retirar os provetes do molde estes quebraram-se (como se verifica na figura 25) o que demonstrou que estas amostras não eram resistentes o suficiente quando misturadas apenas com 5 % de endurecedor. Como referido anteriormente, existe também a possibilidade de os grupos isocianato reagirem com os hidroxilos do etilenoglicol e não com os hidroxilos do produto de liquefação.

- **Diisocianato de metileno 4,4 -difenileno (MDI) oligomérico**

O endurecedor utilizado foi o ONGRONAT® WO 2750 (BorsodChem Zrt., Kazincbarcika, Hungria) que é um diisocianato de metileno 4,4 -difenileno (MDI) oligomérico com um teor de grupos NCO de 30,0 - 32,0 % e uma densidade de 1,23 g/cm³.

Foram adicionados 5 % deste endurecedor a uma amostra de madeira liquefeita após evaporação, com base na massa desta. Esta mistura foi vertida para uma caixa de Petri forrada com papel de alumínio e colocada, posteriormente, numa estufa durante 24 h a 130 °C. De referir que ao misturar-se o endurecedor com a amostra verificou-se formação de alguns grumos como é visível na figura 26.

O produto obtido não apresentava aparentemente alterações na resistência comparado com o produto seco apenas com a MLAE.



Figura 26 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor diisocianato de difenilmetano oligomérico

Numa segunda experiência foi utilizado um molde de latão, 90 × 85 mm², para contornar a situação do amolecimento do molde de silicone, previamente pulverizado com *spray* de teflon de modo a facilitar a remoção dos provetes (7,4 × 2,3 × 0,4 cm³) sem os quebrar do molde.

A mistura foi realizada com 50 % de endurecedor, como base na massa da amostra de MLAE. Como é possível verificar, o teor de endurecedor utilizado foi 10 vezes superior ao valor usado inicialmente, esta nova percentagem teve como base valores encontrados na literatura [68].

No momento em que se verteu a mistura para o molde, esta começou a dilatar, e desta forma, parte da mistura saiu fora do molde. Com a ajuda de uma espátula tentou-se espalhar o produto e verificou-se que no interior desta mistura tinham-se formado bolhas, aparentando um aspeto semelhante a uma *mousse*.

No entanto, mesmo nestas condições, optou-se por colocar numa estufa a 130 °C durante 24 h, figura 27.



Figura 27 - Resultado da mistura da MLAS com endurecedor diisocianato de difenilmetano oligomérico num molde de latão

O produto final obtido ficou aderido ao molde, tornando-se deste modo difícil retirar os provetes sem partir. Além disso estes não apresentavam as condições necessárias para ser utilizado em testes de tração dado que todo o provete apresentava uma estrutura irregular, o que iria influenciar os resultados. Deste modo, não foi possível verificar se esta mistura iria tornar o produto final mais resistente.

Relativamente à utilização de endurecedores, com o objetivo de tornar a madeira liquefeita mais resistente, é possível concluir que esta solução não é eficaz nem adequada para o projeto, na pequena gama de percentagens testada. No entanto, se esta percentagem fosse maior, o produto poderia adquirir uma resistência superior e assim uma maior dureza porém, o objetivo inicial do projeto, de se produzir um produto “verde”, não seria cumprido.

4.5 Aplicação como verniz

Várias amostras de madeira liquefeita, contendo ainda etilenoglicol (excluiu-se a fase de evaporação), foram testadas em placas de madeira de pinheiro bravo (*Pinus pinaster Ait.*). O objetivo desta aplicação foi testar a capacidade funcional da madeira liquefeita como um verniz, isto é, verificar se criava um filme na superfície da madeira tal como se obtinha nas placas de alumínio após secagem. As amostras utilizadas, com uma proporção madeira: etilenoglicol de 1:5, diferem no tempo de reação: 15, 90 e 165 minutos. As características das placas de madeira utilizadas encontram-se em anexo (anexo 3).

Nas placas utilizadas, com 197 x 98 mm² e previamente lixadas, desenhou-se uma área de aplicação de produto de modo a serem testados diferentes tipos de amostras na mesma placa. Estes testes foram realizados tendo em conta os planos da madeira que implicam diferente capacidades de absorção. De modo a minimizar estes efeitos o produto foi aplicado nas zonas da madeira com planos axiais. De referir também o facto de as placas estarem ligeiramente empenadas, o que afeta posteriormente os resultados.

Num primeiro teste, figura 28A, foi aplicada em cada placa as amostras de diferentes tempos, tendo este teste sido realizado em duplicado. A nomenclatura de cada placa está associada ao produto obtido em cada tempo e ao número do ensaio, por exemplo, ML_15_1 refere-se à madeira liquefeita obtida para um tempo reacional de 15 minutos e foi o primeiro ensaio. Em cada área de aplicação foram colocadas, aproximadamente, 0,50 g de produto.

Posteriormente, as placas foram colocadas numa estufa a 60 °C, durante, aproximadamente, 48 h. Inicialmente o objetivo seria colocar em cada placa numa das áreas um tapa-poros, após a secagem na estufa, de modo a reforçar o acabamento e comparar com a área onde se aplicou apenas o produto. No entanto, uma vez que os resultados não foram satisfatórios, esta parte não foi realizada.

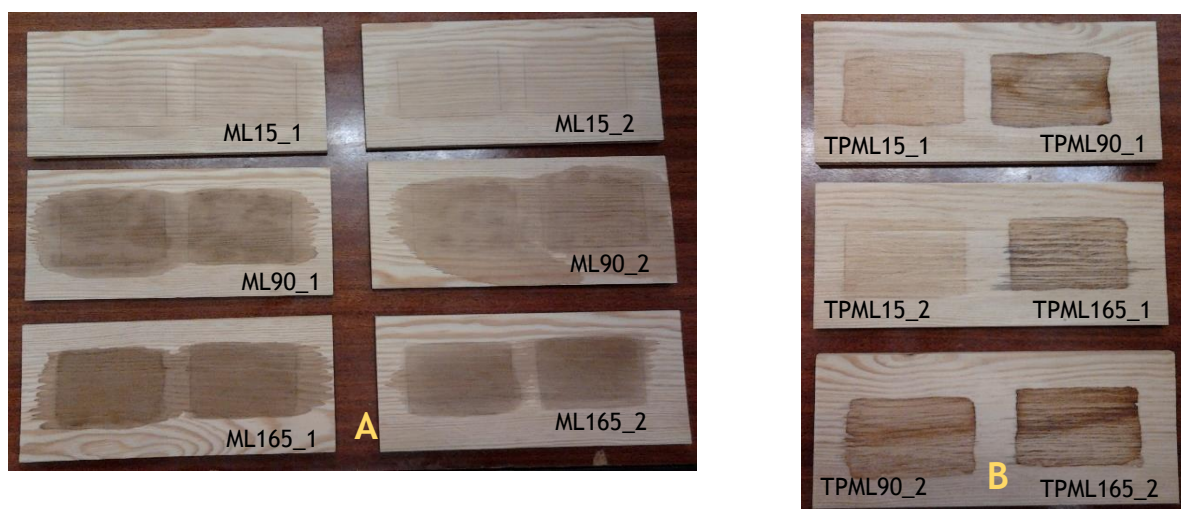


Figura 28 - Aplicação de ML a placas de madeira sem (A) e com (B) aplicação prévia de tapa-poros

De referir que nas placas ML 90_1, ML 90_2 e ML 165_1 foi colocada uma segunda-demão de produto, isto é, foram colocados novamente 0,50 g de madeira liquefeita sobre a aplicação anterior.

Após retirar as placas da estufa, verificou-se que não era possível a utilização deste produto como verniz, uma vez que a madeira absorve a madeira liquefeita, não se formando deste modo uma película superficial. De referir que na área previamente lixada, onde se aplicou o produto foi possível sentir novamente o veio da madeira.

Nas placas, onde foi dada uma segunda-demão, a madeira liquefeita começou a expandir longitudinalmente, sendo possível verificar que na zona de aplicação do produto a madeira encontrava-se saturada e, deste modo, o produto expandiu para fora das zonas de aplicação onde foi depois absorvido pela estrutura.

Num segundo teste, figura 28-B, foi aplicado, primeiramente, um tapa-poros nas placas e em seguida o produto da liquefação.

Para aplicação do tapa-poros (Fundo aquatac, Emplás - Tintas e Vernizes, LDA, Maia, Portugal), primeiramente calculou-se, com base na densidade do tapa-poros, $1,05 \text{ g/cm}^3$, no rendimento teórico fornecido na ficha técnica (Anexo 4), 8 a $10 \text{ m}^2/\text{L}$ por demão e na área das placas, a massa necessária a aplicar em cada placa. A quantidade necessária a aplicar seria entre os 2,1 e 2,6 g, de acordo com o valor mínimo e máximo do rendimento. Na tabela seguinte são apresentadas as quantidades colocadas. Após a aplicação as placas foram lixadas utilizando uma lixa 220.

Tabela 4 - Quantidade de tapa-poros aplicada em cada placa

Placa	Quantidade aplicada (g)
TPM15_1 e TPM90_1	2,554
TPM90_2 e TPM165_1	2,478
TPM15_2 e TPM165_2	2,403

A nomenclatura de cada placa está associada ao pré-tratamento, aplicação do tapa-poros, e ao produto obtido em cada tempo e o número do ensaio, por exemplo, TPML_15_1 refere-se à aplicação do tapa-poros, seguida da aplicação da madeira liquefeita obtida para um tempo reacional de 15 minutos e foi o primeiro ensaio. As placas foram colocadas numa estufa, durante 48 h, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Apesar do aspeto final ser ligeiramente diferente do aspeto das placas sem a aplicação prévia do tapa-poros, uma vez que a superfície ficou ligeiramente mais brilhante, a madeira liquefeita foi também absorvida pela estrutura.

4.6 Adição de uma resina natural

De modo a aumentar a resistência e flexibilidade da madeira liquefeita (após evaporação) adicionou-se a esta uma resina natural. A resina escolhida foi a goma-laca.



Figura 29 - Palhetas de goma -laca

A goma-laca, figura 29, é constituída por poliésteres e uma pequena quantidade de ácidos alifáticos livres. A composição varia em função da espécie de insetos bem como da árvore de onde é recolhida, uma vez que terá diferentes impurezas [69]. A densidade desta resina varia entre os 1,1 e 1,2 g/cm³ e o ponto de fusão/amolecimento varia entre os 80 e 110 °C, estas variações dependem do tipo de goma utilizada.

Para este estudo foi misturado num gobelé 7,5 g do produto de MLAE e 7,5 gramas de goma-laca previamente moída. O gobelé utilizado encontrava-se previamente pulverizado com *spray* de teflon de modo a que a goma-laca não aderisse às paredes do gobelé.

Posteriormente, colocou-se o gobelé num banho de óleo de silicone a 130 °C durante 15 minutos. Após este tempo, com a ajuda de uma vareta, retirou-se o produto obtido do gobelé e deixou-se arrefecer.

O produto obtido desta mistura, figura 30, é bastante maleável, isto é, este material é flexível e dobrável, como se comprova pela imagem, figura 30-B. Além disso este material apresenta um comportamento termoplástico uma vez que, se voltarmos a coloca-lo a altas temperaturas, este material torna-se bastante viscoso podendo voltar a ser transformado por moldação.

No entanto foi possível verificar que, após uns dias, que a superfície do produto encontrava-se molhada e com algumas gotas de líquido que se devem à presença de etilenoglicol residual.



Figura 30 - Produto obtido da mistura da MLAE com a goma-laca

5 Conclusões

O processo tecnológico selecionado como base de investigação neste trabalho, com vista ao desenvolvimento do produto requerido pela empresa, foi a liquefação da madeira. Neste projeto foram estudadas as condições de liquefação e efetuaram-se diferentes testes para caracterizar e conhecer o produto resultante da liquefação.

Das condições experimentais estudadas, é possível concluir que, quando se varia o tempo de liquefação, para uma determinada proporção e à mesma temperatura, a percentagem de liquefação também aumenta. Verificou-se também que, com a alteração da proporção madeira:etilenoglicol, a percentagem de liquefação varia entre os 28 e 49 %, para um tempo de liquefação de 165 minutos. Em cada proporção, o aumento da percentagem de liquefação foi de cerca 10 pontos percentuais. A percentagem de liquefação máxima obtida foi de, aproximadamente, 49 %, para as proporções 1:5 e 1:6. Uma vez que a diferença entre estas proporções é pequena, a proporção considerada como ótima, neste caso, poder-se-á considerar a de 1:5 uma vez que a quantidade de etilenoglicol a utilizar é menor.

Realizaram-se também análises ao produto obtido nas várias fases do processo, após a reação, evaporação do etilenoglicol que não reagiu e secagem na estufa a 130 °C, de modo a conhecer e compreender as propriedades físico-químicas do material. Destas análises concluiu-se que após a reação poderá formar-se um novo composto, o ácido levulínico, resultante da decomposição da celulose. Além disso foi possível verificar que após a evaporação o produto ainda continha algum etilenoglicol residual, com um efeito determinante nas suas características estruturais, uma vez que a presença deste composto diminui a rigidez. Por fim, verificou-se que o produto obtido apresentava uma temperatura de fusão/amolecimento de cerca de 130 °C.

Após este estudo, foram realizados vários testes para atingir o objetivo estabelecido e estudar a aplicabilidade que a madeira liquefeita poderia ter. Como teste inicial adicionou-se serrim, como carga reforçante, ao produto da liquefação, no entanto observou-se que este era absorvido pelo serrim.

Relativamente aos testes de adição de endurecedores concluiu-se que seria necessário uma maior quantidade destes aditivos, o que, neste caso, não seria a solução ideal para cumprir os requisitos ambientais pretendidos. A aplicação da resina natural induziu o aparecimento de características promissoras, tais como a maleabilidade e a possibilidade de reprocessamento. No entanto, verificou-se que, ao fim de um certo tempo, o etilenoglicol residual começava a libertar-se do produto.

Na tentativa de aplicação como verniz, verificou-se que o suporte de madeira absorvia a madeira liquefeita não criando um filme superficial, como esperado na aplicação de vernizes.

5.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal da presente tese era a criação de um produto biodegradável, com propriedades termoplásticas e que reaproveitasse um subproduto da indústria do mobiliário, o serrim.

Apesar do processo utilizado reaproveitar este recurso, não foi possível criar um produto com os requisitos propostos. No entanto, foi possível investigar novas vias de aplicabilidade da madeira liquefeita. Dos testes realizados, o estudo da incorporação de uma resina natural na madeira liquefeita demonstrou-se ser promissor no âmbito do objetivo desta tese.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Paralelamente à presente tese, foi realizado outro trabalho com a finalidade de procurar novas soluções para o reaproveitamento do serrim e para a criação do produto biodegradável e moldável pretendido. Uma solução encontrada foi a incorporação de serrim numa resina natural, a goma-laca. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi a criação de provetes dos produtos obtidos após a incorporação e a caracterização deste produto através de testes de tração.

Assim, foram preparadas várias amostras da mistura de serrim e goma-laca de modo a criar na prensa um filme com uma espessura de 1 mm para, posteriormente, recortar pequenos provetes de cada amostra para utilizar nos testes de tração.

5.2.1 Análise dos resultados

Para este trabalho foram produzidas seis amostras: uma só com a goma-laca e as restantes diferiam ou na percentagem de serrim incorporado ou no tamanho de serrim utilizado. As amostras de serrim utilizadas foram uma amostra com tamanho inferior a 0,25 mm (Serrim A) e uma outra com um tamanho entre os 0,25 e os 0,60 mm (Serrim B).

Inicialmente, moeu-se a goma-laca com um almofariz e pilão para que a mistura ficasse o mais homogénea possível, aquando a incorporação do serrim.

De seguida foram colocadas as seguintes misturas, tabela 5, em gobelés previamente pulverizado com *spray* de teflon de modo a que a goma-laca não aderisse às paredes do gobelé. A percentagem de serrim utilizada (5 e 10 %) foi baseada no volume do molde utilizado para a prensagem das amostras.

Tabela 5 - Quantidade de goma-laca e serrim e tipo de serrim colocado em cada amostra

Amostra	Massa de goma-laca (g)	Massa de serrim (g)	Tipo de serrim
1	15,00	-	-
2	14,25	0,75	Serrim A
3	13,50	1,50	Serrim A
4	14,25	0,75	Serrim B
5	13,50	1,50	Serrim B
6	3,00	3,00	Serrim A

Posteriormente, cada gobelé foi colocado num banho de óleo de silicone, a 130 °C, durante 15 minutos. Durante este tempo, as amostras foram agitadas de modo obter uma mistura homogénea. Após este tempo, com a ajuda de uma vareta, retirou-se o produto obtido do gobelé e deixou-se arrefecer.

Na amostra 6, o serrim não ficou totalmente incorporado na goma-laca obtendo-se algo semelhante a granulados (ver figura 31- amostra 6) por este motivo esta amostra não foi utilizada na prensa.

Para a criação de filmes com uma espessura de 1 mm de cada amostra foi utilizada uma moldura de latão com uma área interna de 100×100 mm².

As amostras foram colocadas na parte central da moldura e, posteriormente, aplicou-se uma folha de teflon e uma placa de alumínio na frente e no verso do molde de modo a amostra não aderir nem ao molde e nem à prensa.

De seguida, este conjunto foi colocado na prensa, a 130 °C e, primeiramente baixou-se o prato superior durante 5 minutos, de maneira a ficar um espaçamento entre o prato inferior e superior de 3 a 4 cm, com o objetivo de amolecer a amostra para não a quebrar. Após os 5 minutos a prensa fechou totalmente, durante mais 5 minutos, criando o filme pretendido.

No final do ensaio retirou-se o conjunto da prensa, deixou-se arrefecer durante uns segundos e de seguida retiraram-se os filmes de cada amostra.

Na figura 31 estão representados os vários filmes obtidos na prensa. É possível verificar que o serrim ficou totalmente incorporado nas várias amostras e que estes se assemelham todos à amostra original só com a goma-laca (amostra 1).

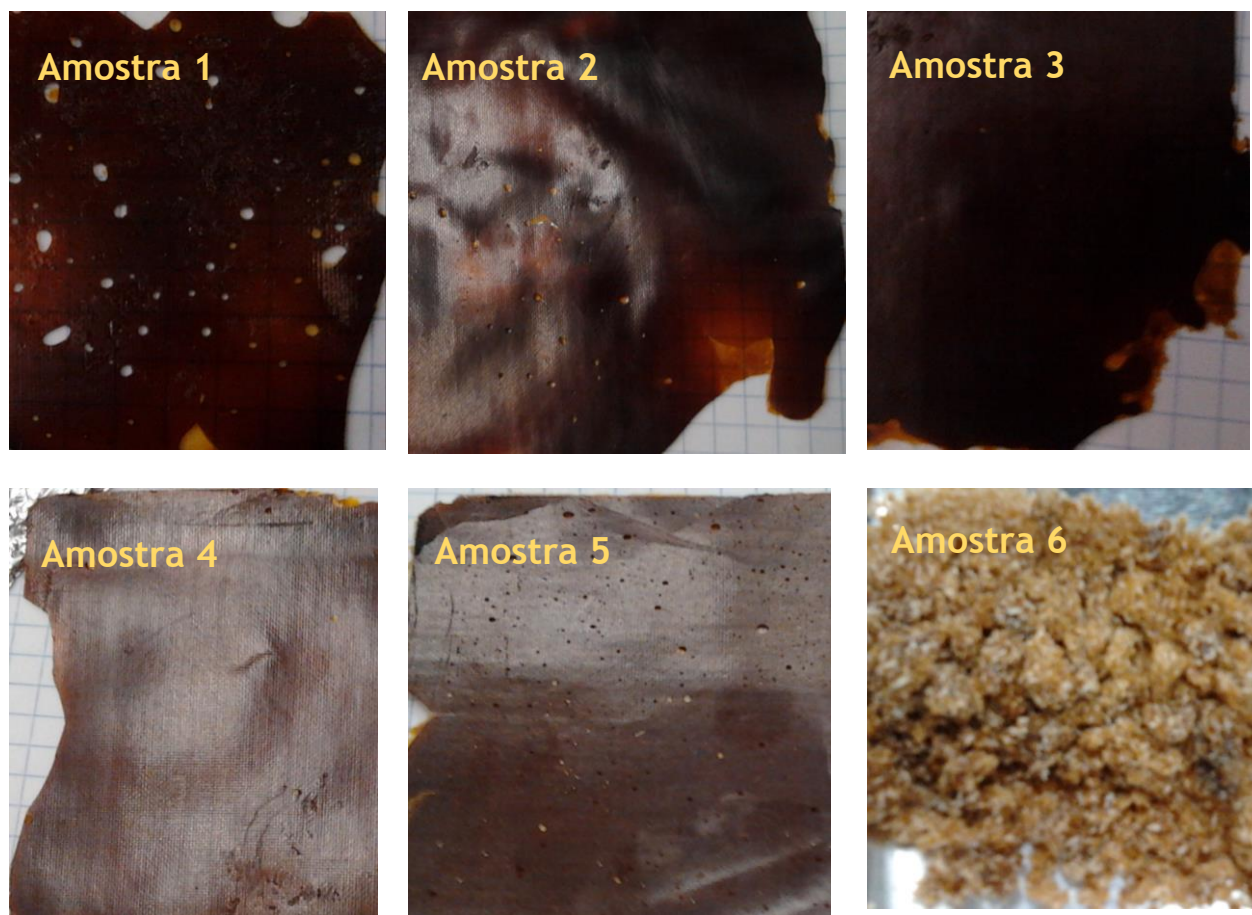


Figura 31 - Filmes obtidos na prensa das amostras 1 a 5 e granulados obtidos da amostra 6

Verifica-se que a incorporação do serrim na goma-laca aumenta ligeiramente a sua resistência desta, sendo mais notório na amostra com 10 % de serrim com um tamanho entre os 0,25 e os 0,60 mm, no entanto uma vez que os filmes continuavam demasiados quebradiços não foi possível criar-se os provetes para a realização dos testes de tração.

Colocou-se também uma pequena quantidade de água na superfície da amostra tendo-se verificado que esta não foi absorvida, indicando que este produto poderá ser impermeável.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

Ao longo deste trabalho verificaram-se algumas limitações que poderão ter influenciado os resultados obtidos.

É possível apontar a agitação como um fator limitante na homogeneização da mistura, quer na reação realizada no reator quer em tubos de ensaio.

De referir, também, o facto de a temperatura dentro do reator não se manter constante ao longo do tempo, o que afeta as condições da liquefação da madeira.

A incompleta evaporação do solvente é uma questão importante a ser solucionada uma vez que influencia as propriedades do produto final, principalmente quando é misturado com outros componentes devido à liberação, após um certo tempo, do etilenoglicol residual.

Como trabalho futuro, além de ser importante ultrapassar as limitações já referidas, no caso do estudo da síntese da madeira liquefeita, estudar outros fatores para verificar como afetam o produto final ou o rendimento de liquefação seria também fundamental. Estes fatores seriam a temperatura, o solvente ou o tipo de serrim uma vez que as várias espécies de madeira apresentam características diferentes.

Relativamente à aplicabilidade da madeira liquefeita, seria interessante estudar as suas propriedades como velatura e como produto para a preservação da madeira.

A velatura é um produto impregnante da madeira que forma um filme muito fino que acompanha as contrações da madeira, mantendo a textura original. O que se verificou ao aplicar a madeira liquefeita nas placas de madeira. A vantagem da velatura, comparando com a utilização do verniz, é a fácil aplicação e manutenção além do aspeto mais natural.

Como produto de preservação da madeira seria uma aplicação importante uma vez que, deste modo, poder-se-ia aumentar o tempo útil de vida da madeira possibilitando uma gestão sustentável dos recursos naturais florestais.

O trabalho realizado, paralelamente a esta tese, com a resina natural goma-laca revelou-se promissor para a obtenção do produto pretendido pela empresa, isto é, um produto “amigo do ambiente” e com um comportamento termoplástico.

Deste modo, como continuação deste trabalho, seria interessante experimentar diferentes tamanhos e quantidades de serrim até encontrar uma percentagem ótima de serrim de modo a verificar que o serrim fica totalmente incorporado na goma laca e não se formam granulados. Seria também uma ideia explorar a mistura de fibras naturais para aumentar a resistência ou de uma pequena percentagem de um plastificante de modo a diminuir a rigidez e aumentar a resistência ao impacto. Para testar as propriedades mecânicas seria interessante realizar, além dos testes de tração, ensaios de resistência ao impacto.

5.4 Apreciação final

Apesar da aplicação da madeira liquefeita, como um material termoplástico, não ter sido bem-sucedida foi possível investigar outras aplicabilidades e conhecer melhor as suas propriedades. Um estudo importante a ser realizado seria a incorporação da resina natural na madeira liquefeita, após ultrapassar a questão da evaporação do etilenoglicol, uma vez que o produto obtido do ensaio realizado apresentava características interessantes e promissoras. Seria, também, interessante continuar o desenvolvimento deste produto “amigo do ambiente” seguindo o estudo da incorporação do serrim com a goma-laca.

Referências

- [1] Doh, G., Kang, I., Lee, S., Kong, Y., Jeong, C, Lim, B. Mechanical properties and creep behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC). *Composite Structures*, vol. 68, nº 2, (2005), p. 225-233.
- [2] Lin, Y., Tanaka, S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 69 (2006), p.627-642.
- [3] Rowell, R.M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2ª Edição. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. ISBN 9780849315886.
- [4] Čuk, N., Kunaver, M., Medved, S. Properties of particleboards made by using an adhesive with added liquefied wood. *Materials in technology*, vol. 45, nº 3 (2011), p. 241-245.
- [5] BODIG, J., JAYNE, B. A. **Mechanics of Wood and Wood Composites**. 2ª Edição. Malabar: Krieger Publishing Company, 1993. ISBN 978-0894-64-7772.
- [6] Fengel D, Wegener G. **Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter (1984). ISBN 3-11-012059-3.
- [7] Antal, M.J. Jr. Biomass pyrolysis: A review of the literature. Part 2: Lignocellulose pyrolysis. *Adv. Solar Energy*, vol. 2 (1985), p.175-256.
- [8] Kawamoto, H., Murayama, M., and Saka, S. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: Polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *J. Japanese Wood Soc.*, vol.49 (2003), p. 469 - 473.
- [9] Figueroa. M.J.M., Moraes P.D. Comportamento da Madeira a temperaturas elevadas. *Ambiente Construído*, vol. 9, nº 4 (2009), p.157-174.
- [10] Zhang, Y., Riskowski, G., Funk, T. Thermochemical conversion of swine manure to produce fuel and reduce waste. *Illinois Council on Food and Agricultural Research*, December, University of Illinois, Urbana, Illinois, 1999.
- [11] Kurimoto, Y., Doi, S., Tamura, Y. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung*, vol. 53, nº 6 (1999), p. 617-622.
- [12] Chornet, E., and Overend, R. P. Biomass liquefaction: An overview. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science Publishers, 1985, p. 967-1002.
- [13] Jasiukaitytė, E., Kunaver, M., Crestini C. Lignin Structural Changes During Liquefaction in Acidified Ethylene Glycol. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 32 (2012), p. 342-360.
- [14] Hassan E. M., Shukry, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Industrial Crops Products*, vol. 27 (2008), p. 33-38.

- [15] Appell, H.R., Fu, Y.C., Illig, E.G., Steffgen, F.W., Miller, R.D. Conversion of cellulosic waste to oil. *Bureau of Mines Report of Investigations*, Pittsburgh Energy Research Center, Pittsburgh (1971).
- [16] Pan, H., Shupe, T. F. Wood liquefaction and value-added products. *Louisiana Agriculture*, vol. 53, nº 4 (2009), p. 30-31.
- [17] Hesse, W., Jung, A. Harderale binding agents and their use. *Eur. Pat. Appl.* EP43097 (1980).
- [18] Ono, H., Sudo, K. Japanese Pat. Appl. 217070 (1989). Citado por Yamada, T., Uno, H. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technology*, vol. 70 (1999), p. 61-67.
- [19] Ono, H., Yamada, T., Hatano, Y., Motohashi, K. Adhesives from waste paper by means of phenolation. *J. Adhesion*, vol. 59 (1996), p. 135 -145.
- [20] Shiraishi, N., Shirakawa, K., Kurimoto, Y. liquefying lignocellulose substances with polyhydric alcohol, *Japanese Pat. Appl.*, 106128 (1992)
- [21] Lin, L., Yoshioka, M., Yao, Y., Shirashi, N. Liquefaction of wood in the presence of phenol using phosphoric acid as a catalyst and the flow properties of the liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 52(1994), p. 1629-1636.
- [22] Yamazaki, J., Minami, E., Saka, S. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *Journal of Wood Science*, vol. 52 (2006), p. 527-532.
- [23] Qihui, Z., Guangjie, Z., Jinpeng, C. Effect of inorganic acid catalysts on liquefaction of wood in phenol. *Frontier Forestry in China*, vol. 2 (2006), p. 214-218.
- [24] Hassan, E., Shukry, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Industrial Crops and Products*, vol. 27 (2008a), p. 33-38.
- [25] Yamada, T., Uno, H. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate. *Bioresource Technology*, vol. 70 (1999), p. 61-67.
- [26] Yao, Y., Yoshioka, M., Shiraishi, N. Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/ glycerin blended solvent. *J the Japan Wood Research Society*, vol. 39 (1993), p. 930 - 938.
- [27] Dunford, N.T., **Food and industrial bioproducts and bioprocessing**, 1ª Edição, Uk: John Wiley & Sons, 2012. ISBN: 978-0-8138-2105-4
- [28] Shenyuan, F., Lingfei, M., Wenzhu, L., Shuna, C. Liquefaction of bamboo, preparation of liquefied bamboo adhesives, and properties of the adhesives. *Frontiers of Forestry in China*, vol. 1 (2006), p. 219-224.
- [29] Zhang, Y., Ikeda, A., Hori, N., Takemura, A., Ono, H., Yamada, T. Characterization of liquefied product from cellulose with phenol in the presence of sulphuric acid. *Bioresource Technology*, vol. 97 (2006), p. 313-321.

- [30] Xie, T., Chen, F. Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 98 (2005), p. 1961-1968.
- [31] Mun, S.P., Hassan, E.B.M., Yoon, T.H. Evaluation of organic sulfonic acids as catalyst during cellulose liquefaction using ethylene carbonate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 7 (2001), p. 430-434.
- [32] Honglu, X., Tiejun, S. Wood liquefaction by ionic liquids. *Holzforschung*, vol. 60 (2006), p. 509-512.
- [33] Wei, Y., Cheng, F., Li, H., Yu, J. Synthesis and properties of polyurethane resins based on liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92 (2004), p. 351-356.
- [34] Wei, Y., Cheng, F., Li, H., Yu, J. Properties and microstructure of polyurethane resins from liquefied wood. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 95 (2005), p. 1175-1180.
- [35] Lin, L., Hse, C.Y. Liquefaction of CCA-treated wood and elimination of metals from the solvent by precipitation. *Holzforschung*, vol. 59 (2005), p. 285-288.
- [36] Yamada, T., Ono, H. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *J. Wood Sci.*, vol. 47 (2001), p. 458-464.
- [37] Lin, L., Yao, M., Shiraishi, N. Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis. *Carbohydr. Polym.*, vol. 57 (2004), p. 123-129.
- [38] Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M., Tomita, B.J. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *J. Wood Sci.*, vol. 50 (2004), p. 407-414.
- [39] Hon, H., Shiraishi, N. **Wood and Cellulosic Chemistry**. 2ª Edição. Nova Iorque, USA: Marcel Dekker, Inc, 2011. ISBN: 0-8247-0024-4.
- [40] Yao, Y., Yoshioka, M., Shiraishi, N. Soluble properties of liquefied biomass prepared in organic solvents, I. The soluble behavior of liquefied biomass in various diluents. *J the Japan Wood Research Society*, vol. 40 (1994), p. 176 - 184.
- [41] Budija, F., Tavzes, Č., Zupančič-Kralj, L., Petrič, M. Self-crosslinking and film formation ability of liquefied black poplar. *Bioresource Technology*, vol. 100 (2009), p. 3316-3323.
- [42] Xiaojun, M., Guangjie, Z. Preparation of carbon fibers from liquefied wood. *Wood science and technology*, vol. 44 (2010), p. 3-11.
- [43] Alma, M., H., Shiraishi, N. Preparation of polyurethane-like foams from NaOH-catalyzed liquefied wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, vol. 56 (1998), p. 245-246.
- [44] Kobayashi, M., Tukamoto, K., Tomita, B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung*, vol. 54 (2000), p 93-97.
- [45] Alma, M. H., Bastürk, M. A. Cocondensation of NaOH-catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for the production of resol-type adhesives. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), p. 5036-5039.

- [46] Fu, S., Ma, L., Li, W., Cheng, S. Liquefaction of bamboo, preparation of liquefied bamboo adhesives, and properties of the adhesives. *Front. For. China*, vol. 2 (2006), p. 219-224.
- [47] Wang, T., Zhang, L., Li, D., Yin, J., Wu, S., Mao, Z. Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI. *Bioresource Technology*, vol. 99 (2008), p. 2265-2268.
- [48] Kobayashi, M. Effects of additives derived from wood Components on physical properties of Wood-Plastic Composites (WPCs). Chemical Processing Laboratory, Department of Wood Improvement, Forestry and Forest Products Research Institute.
- [49] Cruz Lopes, L., Martins, J., Martins, J.M., Esteves, B. Substituição parcial de uma resina de UF por madeira liquefeita. 7º Congresso Florestal Nacional “Florestas - Conhecimento e Inovação”, Junho 2013.
- [50] Ugovsek, A., Budija, F., Kariz, M., Sernek, M. The influence of solvent content in liquified wood and of the addition of condensed tannin on bonding quality. *DRVNA Industrija*, vol. 62, nº 2 (2011), p. 87-95.
- [51] Alma, H. M., Basturk, M. A., Liquefaction of grapevine cane (*Vitis vinisera* L.) waste and its application to phenol-formaldehyde type adhesive. *Industrial crops and products*, vol. 24 (2006), p. 171-176.
- [52] Li, G., Qin, T., Tohmura, S., Ikeda, A., Preparation of phenol formaldehyde resin from phenolated wood. *Journal of forestry research*, vol. 15, nº 3 (2004), p. 211-214.
- [53] Kobayashi, M., Hatano, Y., Tomita, B. Viscoelastic Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resin and its Bond Strength. *Holzforschung*, vol. 55 (2001), p. 667-671.
- [54] Asano, T., Kobayashi, M., Tomita, B., Kajiyama, M. Syntheses and properties of liquefied products of ozone treated wood/epoxy resins having high wood contents. *Holzforschung*, vol. 61 (2007), p. 14-18.
- [55] Juhaida, M. F., Paridah, M. T., Mohd. Hilmi, M., Sarani, Z., Jalaluddin, H., Mohamad Zaki, A. R. Liquefaction of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) core for wood laminating adhesive. *Bioresource technology*, vol. 101 (2010).
- [56] Antonović, A., Jambreković, B., Kljak, J., Španić, N., Medved S. Influence of urea-formaldehyde resin modification with liquefied wood on particleboard properties. *Drvna Industrija*, vol. 61, nº 1 (2010), p. 5-14.
- [57] Cruz Lopes, L., Martins, J., Martins, J.M., Esteves, B. Study of the potential use of pine liquefied wood for the partial substitution of MFU resin. ACCMES 2013 -Asian Conference on civil, material and environmental science. Março Tokyo.
- [58] Kunaver, M., Medved, S.; Čuk, N., Jasiukaityte, E., Poljanšek, I., Strnad, T. Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system. *Bioresource Technology*, vol. 101 (2010), p. 1361-1368.

- [59] Doh, G., Kang, I., Lee, S., Kong, Y., Jeong, C, Lim, B. Thermal behavior of liquified wood polymer composites (LPWC). *Composite Structures*, vol. 68, nº 2, (2005), p. 103-108.
- [60] Peters, S. **Material Revolution Sustainable and Multipurpose Materials for Design and Architecture**. Basel: Birkhauser (2011). ISBN - 10: 303460663X.
- [61] TECNARO GmbH. Arborform. Alemanha: TECNARO GmbH [Cons. Junho 2014]. Disponível em <http://www.tecnaro.de/english/arboform.htm>
- [62] Faculdade de Ciências e tecnologia. Calorimetria Diferencial de Varrimento. Lisboa: departamento de Química [Cons. Junho 2014]. Disponível em <http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/calorimetria-diferencial-de-varrimento>
- [63] Thermo Nicolet Corporation. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. USA: ThermoNicolet [Cons. Junho 2014]. Disponível em <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
- [64] PerkinElmer, Inc. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - Frequently asked questions. USA: perkinElmer [Cons. Junho 2014]. Disponível em http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf
- [65] Müller, G., Schöpfer, C., Vos H., Kharazipour, A., Polle A., FT-IR ATR spectroscopic analyses of changes in wood properties during particle- and fibreboard production of hard- and softwood trees. *BioResources*, vol. 4 (2009),p. 49-71.
- [66] Martins, J., Cruz Lopes, L., Esteves, B. Otimização da Liquefação da Madeira de *Pinus pinaster* com poliálcoois. *Silva Lusitana*, nº especial (2013), p. 177-183.
- [67] Welch, C.M., Peters, J. G. Low, medium, and high temperature catalysts for formaldehyde- free durable press finishing by the glyoxal-glycol process. *Textile Res. J.*, vol. 57 (1987),p. 351-356.
- [68] Kurimoto, Y., Takeda, M., Doi, S.Y., Tamura Y., Ono, H. Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresource Technol.*, vol. 77 (2001), p. 33-40.
- [69] Farag, Y., Leopold, C.S. Physicochemical Properties of Varius Shellac Types. Alemanha: Dissolution Technologies [Cons. Junho 2014]. Disponível em http://www.dissolutiontech.com/DTresour/200905Articles/DT200905_A04.pdf

Anexo 1 Condições de liquefação

Na tabela 6 são apresentadas as quantidades utilizadas em cada reação dos compostos, etilenoglicol, dioxano e ácido sulfúrico, de acordo com a proporção no caso do etilenoglicol e os 3%, com base na massa de EG, de ácido sulfúrico.

Para os cálculos de serrim a utilizados teve-se em conta o volume do reator e a densidade de cada composto (tabela 7).


Tabela 6 - Quantidades utilizadas de cada composto, volume reator e percentagem de liquefação

Volume do reator (mL)	Proporção	Massa de serrim (g)	Volume de EG (mL)	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	Liquefação (%)
237,5	1:5	34,021	153	3	47 %
237,5	1:5	34,035	153	3	46 %
237,5	1:5	34,000	153	3	49 %
350	1:5	50,239	226	4	48 %
350	1:5	50,229	226	4	46 %
350	1:5	50,435	226	4	44 %
350	1:5	50,285	226	4	45 %
350	1:5	50,274	226	4	49 %
350	1:5	50,180	226	4	49 %
350	1:5	50,467	226	4	49 %
350	1:5	50,467	226	4	49 %
350	1:5	50,276	226	4	54 %
350	1:5	50,234	226	4,1	53 %
350	1:3	68,087	184	3	28 %
350	1:4	57,828	208	3,8	44 %

Tabela 7 - Densidade dos compostos

Composto	Densidades (g/cm ³)
Serrim de pinheiro bravo	0,417
Etilenoglicol	1,115
Ácido sulfúrico	1,840

Anexo 2 Ficha técnica: HB FLEX CR 971 + CL 971 15H RED

 HB QUÍMICA - REPRESENTAÇÕES COMÉRCIO E SERVIÇOS, LDA		FICHA TÉCNICA				
Armazém / Escritório: Trav. De Gatões, Armazém A 4460-886 CUSTÓIAS MTS <small>hbq@hbquimica.mai.pt - Capital Social 5.000,00 € - Mat. C.R.C. Matosinhos sob o nº 57910</small> Tlf. 93.9697781 / 22.9533344 Fax: 22.9531156						
N.C. 505 435 730		HB FLEX CR 971 + CL 971 15H RED				
GENERALIDADES: <p>O HB FLEX CR 971 é uma Borracha de Silicone de Reticulação, à temperatura ambiente, após a adição do CATALISADOR CL 971 15H RED (5% em peso).</p> <p>O Elastómero assim obtido, permite obter moldes para vazamento de resinas poliéster, poliuretano, gesso, ceras fundidas, cimento e outros materiais, proporcionando elevada fidelidade na reprodução de pormenores, grande facilidade e segurança na utilização.</p> <p>A fluidez da mistura do HB FLEX CR 971 com o CATALISADOR CL 971 15H RED permite obter, por vazamento, moldes elásticos perfeitos, com elevada resistência mecânica e química.</p> <p>A não necessidade de desmoldantes, quer no fabrico dos moldes quer na produção das peças moldadas, permite, para além de uma maior rapidez de produção, uma maior fidelidade nas reproduções.</p>						
CARACTERÍSTICAS DA MISTURA <i>HB FLEX CR 971+CAT CL 971 15H RED</i>		PROPORÇÃO DA MISTURA	VISCOSIDADE EM mPa.s	TEMPO DE VIDA UTIL DA MISTURA, A 25° C	TEMPO EM CONTACTO COM O ORIGINAL	COR
<i>HB FLEX CR 971 + CATALISADOR CL 971 15H RED</i>		100 gr 5 gr	30.000+/-500	120 MINUTOS	15 HORAS	BRANCA VERMELHA VERMELHA
CARACTERÍSTICAS DO ELASTÓMERO <i>HB FLEX CR 971+CAT CL 971 15H RED</i> APÓS UMA SEMANA A 25° C		UNIDADES		VALOR		
DUREZA		Shore A		17		
PESO ESPECÍFICO		gr / cc		1,1		
CONTRACÇÃO LINEAR		%		0,2 a 0,3		
ALONGAMENTO À RUPTURA		%		400%		
RESISTENCIA À RASGAGEM		kN /m		23 +/- 1		

Anexo 3 Caraterísticas das placas de madeira

De modo a conhecer algumas das propriedades das placas de madeira utilizadas (seção 4.5) foram analisadas duas amostras de cada placa que se utilizou. Através da massa dimensões destas amostras foi possível calcular a densidade e a percentagem de humidade.

A densidade foi calculada através da seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Em que ρ é a densidade, g/cm^3 , m é a massa e V é o volume obtido com base nas dimensões. A densidade da madeira húmida, ρ_1 , e madeira seca, ρ_2 , foram calculadas com base na m_1 , massa de madeira húmida e m_2 , massa de madeira completamente seca, respetivamente.

A humidade, de acordo com a NP 614, é o “quociente, expresso em percentagem, da massa da água que se evapora do material por secagem a 103 ± 2 °C até valor constante, pela massa do provete depois de completamente seco.”, Equação 2.2.

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (2.2)$$

Em que H é a percentagem de humidade. Os valores utilizados e os resultados obtidos apresentam-se na tabela 8.

Tabela 8 - Caraterísticas das placas utilizadas

Amostra	Dimensões (mm^3)	m_1 (g)	m_2 (g)	ρ_1 (g/cm^3)	ρ_2 (g/cm^3)	H
P1_A	69,56 × 28,82 × 9,50	14,50	12,67	0,76	0,67	14,5 %
P1_B	69,64 × 28,54 × 9,50	14,91	13,00	0,79	0,69	14,7 %
P2_A	69,01 × 27,32 × 9,75	14,49	12,57	0,79	0,68	15,4 %
P2_B	70,06 × 27,15 × 9,14	14,43	12,48	0,83	0,72	15,6 %

Anexo 4 Ficha técnica: Fundo Aquatac



Tintas e Vernizes, Lda



FICHA TÉCNICA

PRODUTO: FUNDO AQUATAC

DESCRIÇÃO	Fundo aquoso de 1 componente que tem por base um copolímero uretano acrílico de excelente solidez. Especialmente desenvolvido como fundo para o envernizamento de soalhos de madeira
CARACTERÍSTICAS	Inócuo Fácil aplicação. Bom poder de enchimento Fácil lixagem com lixa 180-220 Excelente resistência à abrasão Proporciona excelente isolamento em qualquer tipo de madeira. Proporciona excelente acabamento do verniz posteriormente aplicado
COR	Leitosa
CONDIÇÕES DE SUPORTE	Devidamente lixado, limpo, seco e isento de ceras, impurezas e liberto de produtos contaminantes.
ACABAMENTO	
DADOS TÉCNICOS	
Densidade	1,05 ± 0,05 a 20°C.
Viscosidade	20 ± 5" Din4 a 20°C
Espessura recomendada	30 µm (microns)
Sólidos em peso	30-32%
Brilho	-
Secagem	2 a 3 horas para lixar e aplicar o verniz de acabamento. Condições: 18-20°C, %hum.: 60 a 70%, Lixa 180-220.
Rendimento teórico	8 a 10 m ² /L por demão
Estabilidade em armazém	1 ano com embalagens devidamente fechadas a temperatura superiores a 0°C.
Resistência ao calor	Boa
APLICAÇÃO	
Proporções de mistura	-
Duração da mistura	-
Modo de aplicação	Trincha, Rolo, Escova Própria
Dilúente adequado	Água
Percentagem de diluição	1 a 2%.
Viscosidade de aplicação	Conforme é fornecido
Bico recomendado	-
Pressão recomendada	-
Rendimento prático	Idêntico ao teórico
PRECAUÇÕES E HIGIENE	S2; S29; S51;
OBSERVAÇÕES	Produto especialmente desenvolvido como Fundo Aquoso para o envernizamento de soalhos em madeira.
EDIÇÃO	03/2005

EMP 117/1