

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE – UNICENTRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ
MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA

Compósitos do resíduo da *Araucaria angustifolia* com poliuretana: uma
abordagem quimiométrica

Dissertação de Mestrado

ADRIANA STOSKI

GUARAPUAVA - PR

2014

ADRIANA STOSKI

**COMPÓSITOS DO RESÍDUO DA *Araucaria angustifolia* COM
POLIURETANA: UMA ABORDAGEM QUIMIOMÉTRICA**

Dissertação apresentada sob orientação do Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida e co-orientação do Prof. Dr. Edvani Curti Muniz, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química, com ênfase em Físico-química, pelo Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, na Universidade Estadual do Centro-Oeste.

Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida

Orientador

Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

Co-orientador

GUARAPUAVA – PR

2014

Catálogo na Publicação

Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

Stoski, Adriana

S888c Compósitos do resíduo da *Araucaria angustifolia* com poliuretana: uma abordagem quimiométrica / Adriana Stoski. -- Guarapuava, 2014

xiii, 59 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Físico-química, 2014

Orientador: Carlos Alberto Policiano Almeida

Co-orientador: Edvani Curti Muniz

Banca examinadora: Carlos Alberto Policiano Almeida, Edvani Curti Muniz, Gizilene Maria de Carvalho, Maria Lurdes Felsner

Bibliografia

1. Química. 2. PET. 3. Poliuretana. 4. Compósito. 5. Planejamento fatorial. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Policiano Almeida e ao Prof. Dr. Edvani Curti Muniz pela orientação, disponibilidade, amizade, conhecimentos compartilhados, incentivos e conselhos durante esta etapa.

À Prof^ª. Dr^ª Maria Lurdes Felsner pela disponibilidade, discussões e auxílio sobre a parte quimiométrica do trabalho.

Ao Professor Ricardo Yoshimitsu Miyahara pelo auxílio e disponibilidade na análise de DSC.

À doutoranda Andressa dos Santos da Universidade Estadual de Maringá, pelo auxílio e disponibilidade nas análises mecânicas dos compósitos.

À doutoranda Cátia Nunes da Universidade Estadual de Maringá, pelo auxílio, discussão e disponibilidade nas análises de CLAE.

Ao doutorando Filipe Mariani pelo auxílio nas análises de MEV.

Aos meus colegas do LAPECI, em especial ao Matheus F. Viante e Joslaine Jacumazo, que sempre estavam a disposição para discussão e ajuda sobre o trabalho, além da amizade. Sem vocês seria muito mais difícil.

Aos meus amigos Cristiano Klippe, Carla e Sara Bandeira Emiliano, que sempre me auxiliaram e estavam sempre dispostos a dar opiniões e ajuda no que fosse necessário, sem contar pela paciência, tolerância e incentivo nos momentos difíceis.

Em especial, aos meus pais, Augusto Stoski e Maria Sirlene S. Stoski, meus irmãos, Marcio e Thais Stoski, minha cunhada, Viviane, e sobrinha, Gabriela, que sem o apoio vital e incentivo não teria conseguido. É a vocês que dedico este trabalho. Muito obrigada por todas as lições e por se fazerem sempre presente em minha vida. Amo todos vocês.

SUMÁRIO

EPIGRAFE	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos	3
2.2.1. Preparação de oligômeros via glicólise catalítica do PET.....	3
2.2.2. Preparação dos compósitos PU-escama.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Compósitos	4
3.2. Polímeros	7
3.3. Poli(tereftalato de etileno) – PET	8
3.4. Reciclagem do PET	10
3.5. Escama de pinha	13
3.6. Poliuretano	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1. Materiais	19
4.2. Métodos	20
4.2.1. Glicólise catalítica do PET.....	20
4.2.2. Planejamento fatorial para glicólise catalítica do PET.....	21
4.2.3. Modificação da escama da pinha e formação dos compósitos PU-escama.....	22
4.3. Caracterizações físico-químicas	24
4.3.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	24
4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	24
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24

4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC).....	25
4.3.5. Ensaio mecânico.....	25
4.4. Titulações para obtenção da massa molecular média.....	25
4.4.1. Determinação da acidez (I_{COOH}).....	25
4.4.2. Determinação do índice de hidroxila (I_{OH}).....	26
4.4.3. Determinação da massa molar média.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1. Análise dos produtos da despimerização do PET via glicólise catalítica...27	27
5.1.1. Análise estatística.....	27
5.1.2. Cromatogramas de CLAE.....	30
5.1.3. Obtenção da massa molar média dos oligômeros.....	32
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
5.1.5. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	34
5.2. Análise da formação do compósito PU-escama de pinha.....35	35
5.2.1. Modificação da escama de pinha.....	35
5.2.2. Formação do PU-escama.....	38
5.2.3. Análise estatística.....	40
5.2.4. Análise mecânica do PU-escama.....	44
5.2.5. Análise das curvas DSC/TG.....	48
6. CONCLUSÃO.....51	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....53	53

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABREVIATURA/SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
ABIPET	Associação Brasileira das Indústrias do PET
ABRELPE	Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
BHET	Tereftalato de Bis(hidroxietila)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
CH ₃ COO-OH	Ácido Peracético
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DMT	Tereftalato de dimetila
EG	Etilenoglicol
FTIR	Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier
HPDE	Polietileno de alta densidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
(-NCO)	Grupos isocianato
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PU-escama	Compósito de escama da pinha com poliuretano
PVC	Policloreto de polivinila
TDI	2,4(diisocianato de tolueno)
TPA	Ácido Tereftálico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos compósitos de acordo com o reforço usado segundo CALLISTER ¹	4
Figura 2. Formação dos monômeros necessários para a produção do PET: a) etilenoglicol e b) DMT.....	8
Figura 3. Reações de formação do BHET: a) esterificação e b) transesterificação.....	9
Figura 4. Unidade de repetição da estrutura molecular do PET.....	10
Figura 5. Representação da formação dos produtos da glicólise.....	12
Figura 6. Imagem do fruto da <i>Araucaria angustifolia</i> , a pinha.....	13
Figura 7. Imagens da a) semente da pinha (pinhões) e da b) escama da pinha.....	14
Figura 8. Estrutura da celulose.....	15
Figura 9. Representação da formação da ligação uretana a partir de um poliol e do isocianato.....	17
Figura 10. Aparência do PET após lavado e seco.....	19
Figura 11. Sistema experimental para a realização da glicólise do PET	21
Figura 12. (a) Moinho de facas utilizado para a trituração da escama da pinha seca e (b) escama usada na formulação do compósito.....	23
Figura 13. (a) Molde de teflon com o compósito vertido (b) sistema de secagem em atmosfera de N ₂	24

Figura 14. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial no nível de 95% de confiança.....	28
Figura 15. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento fatorial 2^2 para a reação de glicólise.....	29
Figura 16. Gráfico do efeito de interação entre temperatura e teor de água adicionada para o planejamento fatorial 2^2 da reação de glicólise.....	30
Figura 17. Cromatogramas de HPLC para a glicólise do PET a 150°C, sendo que F são os ensaios sem a adição de água e FW com a adição de água.....	31
Figura 18. Cromatogramas de HPLC para a glicólise do PET a 170°C, sendo que F são os ensaios sem a adição de água e FW com a adição de água.....	31
Figura 19. Representação da reação entre o BHET e a água, de forma: a) total e b) parcial.....	32
Figura 20. Micrografias de MEV para (a) 1F (b) 2F, a 170 °C.....	33
Figura 21. FTIR dos produtos obtidos pela glicólise do PET para 1F e 2F.....	34
Figura 22. Representação da formação da ligação uretana entre a escama e o TDI.....	36
Figura 23. Espectros de infravermelho da escama (A) <i>in natura</i> e (B) após a modificação com TDI.....	36
Figura 24. Visualização da imersão na mistura heterogênea água/hexano da (a) escama sem tratamento, (b) escama após o tratamento.....	37
Figura 25. Aparências dos compósitos quando secos em temperatura e atmosfera ambiente.....	39

Figura 26. Aparência dos compósitos: (a) 24h e (b) 48h de secagem em atmosfera de N ₂	40
Figura 27. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial no nível de 95% de confiança.....	42
Figura 28. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento fatorial 2 ² para a formação do compósito PU-escama.....	43
Figura 29. Gráfico do efeito de interação entre o tempo e a quantidade de escama para o planejamento fatorial 2 ² da formação do compósito PU-escama.....	44
Figura 30. Aparência dos compósitos após a secagem.....	45
Figura 31. Representação do (a) molde usado para cortar os compósitos e (b) dos compósitos após o corte em formato de gravata.....	45
Figura 32. Curvas Tensão – Deformação para os PU-escama da pinha.....	46
Figura 33. Imagem do compósito durante o ensaio de tração em : (a) 50 mm e (b) 200 mm de deformação.....	47
Figura 34. Curvas DSC para os compósitos e para a amostra em branco.....	49
Figura 35. Curvas TG para os compósitos e da amostra em branco.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de diferentes métodos de extração com diferentes solventes.....	14
Tabela 2. Fatores e níveis do planejamento fatorial fatorial 2^2 para a realização da reação de glicólise do PET.....	21
Tabela 3. Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 para a produção do compósito PU-Escama.....	24
Tabela 4. Resultados do planejamento fatorial 2^2 para a reação de glicólise do PET....	27
Tabela 5. Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2^2	27
Tabela 6. Resultados da massa molar média dos oligômeros para cada ensaio.....	33
Tabela 7. Resultados do planejamento fatorial 2^2 para a formação do compósito.....	41
Tabela 8. Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2^2	41
Tabela 9. Valores do Módulo Young para os compósitos.....	48
Tabela 10. Valores para as T_0 , $T_{máx}$ e porcentagem de massa perdida para os compósitos.....	50

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a reciclagem química do PET por meio do método de glicólise catalítica e posterior uso dos oligômeros obtidos na síntese de um compósito PU-escama. Para a glicólise do PET foi realizada uma análise por planejamento fatorial 2^2 , sendo avaliados a temperatura de reação (150 e 170°C) e quantidade de água adicionada no meio reacional (0 e 2,0%). Os resultados mostraram que os dois fatores influenciam significativamente na despolimerização do PET, sendo que a temperatura em maior extensão. Também foi realizado um estudo físico-químico dos oligômeros por meio das técnicas de FTIR, MEV, CLAE e titulações para obtenção da massa molar média. A técnica de CLAE mostrou que em 150°C as massas molares dos oligômeros estão mais homogêneas entre as amostras, enquanto que em 170°C se encontram mais dispersas. Nos experimentos em que foi adicionado água, encontrou-se o pico referente ao TPA (Ácido Tereftálico), possivelmente gerado pela hidrólise do BHET (Tereftalato de Bis(hidroxietila)). Também concluiu-se que as amostras do primeiro filtrado são mais impuras e possuem massa molar maior do que as do segundo, como mostrado pelas imagens de MEV. Após as caracterizações, foi escolhida a amostra 2FW (segundo filtrado com adição de 2,0% de água) para dar continuidade aos estudos, já que esta apresentou um bom rendimento na despolimerização do PET e ainda apresentou a formação de tetrâmeros hidroxilados, sendo mais uma fonte de polioliol para a formação do compósito PU-escama (Poliuretana-escama da pinha). Nesta etapa também foi realizado um estudo por planejamento fatorial 2^2 , sendo avaliados o tempo de reação (2 e 4 h) e a quantidade de escama (5,0 e 15,0%), no qual tornou-se evidente que a análise dos fatores não deve se processar em separado, já que há uma forte interação entre as variáveis. Concluiu-se que quanto maior a quantidade de carga de reforço, o tempo de reação para modificar a escama deve ser elevado, sendo que para 2 h de reação a quantidade limite de escama é de 5% e para 4 h, 15%. Através da análise mecânica do material, a amostra 4 obteve as melhores propriedades mecânicas finais, com um valor de 119,73 (de área sob a curva do gráfico Tensão \times Deformação Específica), enquanto que a amostra 3 obteve um valor de apenas 17,90, sendo o mais baixo. Por meio das técnicas termogravimétricas, pode-se afirmar que a estabilidade térmica dos compósitos é de 245°C, quando se inicia a degradação da ligação uretana. Foi observado que a secagem dos compósitos é mais eficiente em atmosfera de N_2 por 48 h e não em atmosfera e temperatura ambientes, como a maioria dos trabalhos relatam. Por fim, constata-se que as técnicas utilizadas neste trabalho são eficientes e que os oligômeros podem ser usados como bons extensores de cadeia para a produção de compósitos poliuretana-escama.

Palavras-chave: PET, glicólise, poliuretana, compósito, planejamento fatorial.

ABSTRACT

In this paper is about the chemical recycling of PET by catalytic glycolysis and later use of oligomers in the synthesis of a composite PU-Brazilian pine fruit was studied. For the glycolysis of PET a 2^2 factorial design was used, being evaluated the reaction temperature (150 and 170°C) and amount of water added in the reaction medium. The results showed that the two factors have significant influence on the depolymerization of PET, but the temperature in a higher intensity. There was also a physical chemistry study of the oligomers using the techniques FTIR, MEV, HPLC and titrations to obtain the medium molar mass. The HPLC technique showed that in 150 the molar masses of the oligomers are more uniform among the samples, while in 170°C they are more separate. In the experiments in which it was added 2% of water it was noticed the peak referring to TPA, possibly produced by BHET hydrolysis. It is also possible to realize that the samples of the first filtering material are less pure and have higher molar mass than the second filtering material, as showed by MEV. After the characterization, the sample 2FW was chosen for further studies, since it showed a good profit at the depolymerization of PET and there was also the formation of hydroxylated tetramers, being a better source of polyol to the formation of the a composite PU-Brazilian pine fruit. At this stage was also made a 2^2 factorial analysis, being evaluated reaction time and amount of scales, making clear that the analysis of the factors can't be processed separately, since there is a strong interaction between the variables. It can be concluded that when it is added a bigger quantity of charge enforcement, the period of time for the reaction to modify the scales has to be high, being for 2h of reaction the quantity limit of the scale is 5% and for 4h, 15%. Through the mechanical analysis of the material, the sample 4 obtained the best final mechanical properties, at a value of 119,73, while the sample 3 obtained only a value of 17,90, the lowest value. Using the thermogravimetric techniques, it can be said that thermic stability of the composites is 245°C, when the degradation of the urethane ligation is started. It is also noticeable that the drying of the composites is more efficient in a N_2 atmosphere for 48h and not in room temperature and atmosphere, as most works refer to. Finally, it can be certified that the techniques used in this work are efficient and the oligomers can be used as good chain extensors for polyurethane.

Keywords: composites, factorial design, glycolysis.

1. INTRODUÇÃO

Muito se fala em reciclagem e desenvolvimento sustentável. Um dos motivos para tal discussão se deve ao aumento da população mundial, com o consequente consumo desenfreado. De acordo com a Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, ABRELPE, somente em 2010 o Brasil produziu 60,8 milhões de toneladas de lixo².

Alguns dos resíduos existentes no lixo dos brasileiros têm aumentado significativamente em volume nos últimos anos como é o caso do poli-tereftalato de etileno, PET, que passou de 300 mil toneladas em 2002 para 471 mil toneladas em 2011. A principal aplicação do PET, um polímero termoplástico (poliéster), é na fabricação de garrafas de bebidas³.

De acordo com a associação responsável pelo censo da reciclagem do PET no Brasil³ (ABIPET), a recuperação desse polímero cresceu de 167 mil toneladas em 2004, para 294 mil toneladas em 2011, sendo um dos materiais mais reaproveitados. Nesse mesmo intervalo, empresas de reciclagem cresceram de 32% em 2004 para 93% em 2011, o que mostra o crescimento do PET no mercado brasileiro.

O sucesso do reaproveitamento do PET se deve às características do polímero, tais como alta resistência mecânica e química, leveza e baixa permeabilidade. Deve-se também a sua vasta aplicabilidade, pois pode ser transformado em fibras têxteis, cerdas, cordas, tapetes, telhas, adesivos etc.

Uma destinação recente para o PET pós-consumo tem sido para a formulação e fabricação de compósitos, os quais são combinações de substâncias como fibras, polímeros, vidro, madeiras, casca de coco etc., para obtenção de um material mais resistente e estável. Compósitos estão presentes desde as primeiras argilas reforçadas com palha para construção de casas, até os materiais desenvolvidos nos dias atuais, como por exemplo, carbono/carbono e madeira/plástico^{4,5}.

A escama da pinha possui propriedades que facilitam seu uso como material de reforço, substituindo as palhas primeiramente usadas, já que é classificada como lignocelulósica. A escama da pinha é proveniente da *Araucaria angustifolia*, uma árvore típica da região sul do Brasil, que produz a pinha como fruto e sementes que são chamadas de pinhões, os quais servem de alimento tanto para o homem como para animais. Entre as sementes, existem escamas (sementes não-desenvolvidas, falhas) que não tem aproveitamento algum e acabam gerando resíduo durante a coleta do pinhão.

O mercado de compósitos é muito amplo, pois vai desde a indústria têxtil, construção civil, automobilística e petrolífera, até a indústria de embalagens. A Petrobrás, por exemplo, usa um compósito de polímero reforçado com vidro e cargas inorgânicas como substituto do aço em suas plataformas⁶.

Nesse panorama, o presente trabalho pretende sintetizar e caracterizar um compósito de poliuretana com escama de pinha (PU-escama), utilizando como extensores de cadeia os compostos hidroxilados (oligômeros) provenientes do PET reciclado quimicamente⁴. Tanto para o estudo da fabricação do PU-escama quanto para a reciclagem química do PET foi abordada uma metodologia quimiométrica, sendo que para o estudo da reciclagem do PET foram avaliados os fatores (temperatura e adição de água na reação) e para a formação do compósito (tempo de reação e relação na proporção entre escama/TDI (2,4 - diisocianato de tolueno)).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho propõe um estudo estatístico da obtenção de oligômeros por meio da glicólise catalítica do PET, e sua utilização como extensores de cadeia na síntese do compósito de poliuretana usando um resíduo da *Araucaria angustifolia* como carga de reforço.

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Preparação de oligômeros via glicólise catalítica do PET

Estudar a influência da temperatura e a adição de água ao meio reacional por meio de um planejamento fatorial 2^2 ;

Aplicar o planejamento fatorial 2^2 para avaliar os efeitos da temperatura e adição de água ao meio reacional e verificar a interação entre eles;

Caracterizar os produtos obtidos através da glicólise catalítica do PET por meio das seguintes técnicas: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Titulações para a obtenção da massa molar média.

2.2.2. Preparação dos compósitos PU-escama

Estudar as variáveis tempo de reação e quantidade de TDI, que influenciam a modificação da escama da pinha através de planejamento fatorial 2^2 ;

Caracterizar os compósitos formados por meio das técnicas: Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Testes físicos de tensão e deformação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compósitos

O interesse por compósitos tem aumentado muito nas últimas duas décadas, tanto pela comunidade científica, quanto pelas indústrias. O crescimento do mercado de compósitos se deve ao fato desse tipo de material apresentar considerável resistência e leveza, podendo substituir materiais mais pesados tais como os metais, as ligas e as cerâmicas^{7,8}.

Compósitos são materiais formados pela mistura de duas fases distintas quimicamente: fases contínua e descontínua, separadas por uma interfase. A fase contínua, comumente chamada de matriz, é formada pelo constituinte em maior quantidade, podendo ser um material polimérico, metálico ou cerâmico. A descontínua é formada pelos constituintes incorporados, sendo chamados de cargas de reforço, as quais irão modificar as propriedades iniciais da matriz promovendo a formação de um material mais resistente que a fase contínua, com maior estabilidade⁹⁻¹².

Os materiais utilizados para sintetizar compósitos foram classificados em três segmentos¹, de acordo com a carga de reforço utilizada: estruturais, reforçados com partículas ou com fibras, como mostrado na Figura 1.

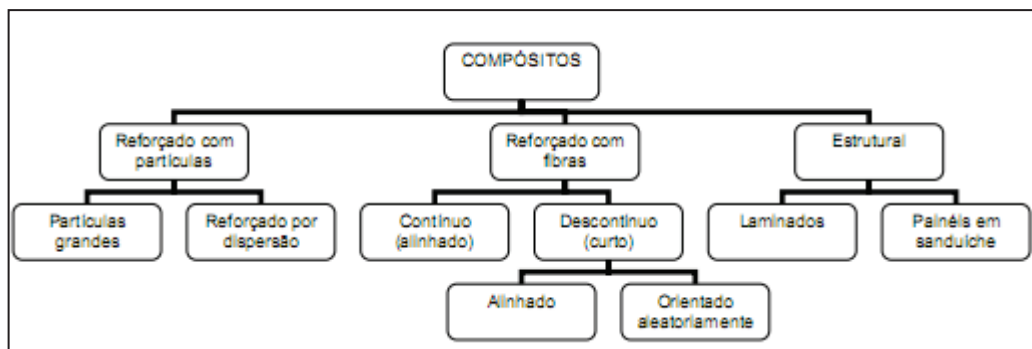


Figura 1. Classificação dos compósitos de acordo com o reforço usado segundo CALLISTER¹.

Compósitos reforçados com fibra se destacam por apresentarem algumas características distintas. O primeiro aspecto positivo é quanto ao custo. Esses materiais apresentam custo menor quando comparados aos outros dois modelos, principalmente por utilizarem fibras naturais ou de reaproveitamento de resíduos. Além disso, utilizam menos componentes provenientes do petróleo. Outro aspecto importante é a vasta

aplicação em vários setores da indústria, como embalagens, construção civil, automobilística, entre outros.^{13,14}

Como cargas de reforço para esses tipos de compósitos podem ser usadas fibras de banana, coco, cana de açúcar, sisal ou ainda resíduos de madeira, principalmente por apresentarem celulose, lignina e hemicelulose em sua composição^{4,5}.

Em seu estudo, Wang⁶ e colaboradores sintetizaram um compósito utilizando o polietileno reciclado como matriz polimérica e palha de trigo como carga de reforço. Para melhorar a adesão entre os constituintes, o autor utilizou grupos isocianato (-NCO) como agentes de ligação cruzada. Nesse trabalho, Wang concluiu que tanto a escolha do agente quanto sua quantidade tem efeitos significativos nas propriedades do compósito. O papel dos grupos isocianato livres é reagir com os grupos hidroxila da palha de trigo para a formação de ligações cruzadas.

Outra carga de reforço muito utilizada é a fibra de vidro. Zhang¹⁵ desenvolveu um compósito utilizando o poliuretano reforçado com essa fibra moída e avaliou as propriedades mecânicas e físicas. Nesse trabalho, a carga teve o papel do poli-ol, a qual foi modificada usando uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 do TDI (80/20 v/v, respectivamente), formando, assim, a poliuretana. Zhang¹⁵ concluiu que as fibras que sofreram o tratamento químico ficaram distribuídas uniformemente sobre a matriz polimérica, com suas superfícies cobertas por uma camada espessa do agente de acoplamento, diminuindo a afinidade entre elas e aumentando a afinidade com a matriz. Assim, Wang⁶ e Zhang¹⁵ concluíram que a quantidade de carga de reforço é significativa para a produção de compósitos, sendo de 5% a quantidade máxima necessária para melhorar as propriedades mecânicas do produto.

Rozman¹⁶ preparou e analisou as propriedades mecânicas e físicas de um compósito formado pela mistura dos polímeros polietileno glicol 200 e diisocianato de difenilmetano, como matriz polimérica, e casca de arroz, como carga de reforço. A casca de arroz também foi usada como componente reacional, isto é, poli-ol, que forma a ligação uretana ao reagir com o isocianato. O autor¹⁶ concluiu que o uso da casca de arroz forneceu grupos OH e possibilitou um aumento nas propriedades mecânicas de tensão, flexão e impacto, as quais também são dependentes das porcentagens da carga de reforço e da matriz, bem como da granulometria da casca de arroz utilizada. Particulados menores de casca de arroz levaram a um produto final com maior resistência devido a maior área superficial de reforço, promovendo maior interação entre os grupos OH e os grupos isocianato livres.

O uso de serragem como carga de reforço atribui propriedades importantes aos compósitos tais como densidade baixa, dureza e resistência moderadas, boas propriedades mecânicas, além de ser proveniente de fonte renovável, de baixo custo, contribuindo para a economia de recursos naturais esgotáveis¹⁴. Contudo, devido ao fato de existir diferentes tipos de resíduos de madeira deve-se escolher com cuidado qual espécie de serragem pode ser utilizada para sintetizar o compósito. O tipo da serragem interfere nas propriedades do produto final¹⁷.

Fabiyi¹⁷ e colaboradores conduziram um estudo analisando as propriedades mecânicas, térmicas e a fotodegradação de compósitos plásticos produzidos com diferentes espécies de serragem como cargas de reforço. Foram escolhidas cinco espécies - Álamo híbrido, Pinus ponderosa, Carvalho branco, Douglas-fir e Gafanhoto preto. A matriz polimérica utilizada foi o polietileno de alta densidade (HDPE) na proporção de 40% de HDPE e 60% de serragem para todos os compósitos, variando-se apenas a espécie de madeira. Fabiyi¹⁷ concluiu que a resistência a flexão variou significativamente, sendo que o compósito de Álamo híbrido foi o que apresentou maior resistência mecânica. Com relação a resistência térmica não houve diferenças significativas, já que as madeiras contêm praticamente o mesmo teor de hemicelulose, lignina e celulose. Contudo, o compósito fabricado com o Pinus ponderosa apresentou-se mais estável, pois sua degradação iniciou-se 19°C após a degradação das outras espécies. Portanto, ficou comprovado que a escolha da espécie da madeira influencia nas propriedades finais do produto.

Um compósito plástico preparado utilizando-se o poliuretano como matriz polimérica e resíduo de madeira como fonte de polioliol foi sintetizado por Fornasier⁴. Inicialmente, os resíduos passaram por um pré-tratamento químico para expor os grupos OH, e posteriormente foram modificados com isocianato para formação da ligação uretana. Na reação de polimerização foram utilizados oligômeros provenientes da reciclagem do PET, obtendo-se um compósito plástico. O autor concluiu que a quantidade da carga de reforço deve ser limitada para obtenção de um produto final de melhor desempenho. Isso se deve ao fato da formação de ligação uretana aprimorar significativamente as propriedades mecânicas do compósito, uma vez que melhora a interação entre a carga e a matriz polimérica.

3.2. Polímeros

Os polímeros são materiais usados desde a antiguidade em sua forma natural. Uma das primeiras resinas termoplásticas de que se tem conhecimento é o âmbar (79 a.C.), o qual era proveniente de árvores fossilizadas. A partir do conhecimento e desenvolvimento da química orgânica, as primeiras sínteses poliméricas foram realizadas em 1922 com a fabricação da borracha e em 1927 com o poli(metilmetacrilato)¹⁸.

Os polímeros surgem da união de monômeros ligados covalentemente, formando macromoléculas através da polimerização. Essa reação pode ocorrer por dois métodos: adição ou condensação¹⁹⁻²¹. O primeiro ocorre quando os monômeros se ligam por meio da quebra homolítica da dupla ligação presente em sua estrutura, enquanto que no segundo as moléculas se unem liberando outras menores, como a água ou álcoois¹⁹⁻²¹.

Quando existe apenas uma forma de monômero na cadeia, o polímero é chamado de homopolímero, e quando é constituído por um ou mais monômeros, é um copolímero, sendo que as cadeias podem ser lineares, ramificadas ou tridimensionais^{22,23}.

Os polímeros também recebem uma classificação quanto às suas propriedades e podem ser classificados como^{24,25}:

- (a) Termoplásticos: materiais que podem ser moldados mais de uma vez - os ditos recicláveis. Constituídos por cadeias lineares ou ramificadas;
- (b) Termorrígidos: materiais que só podem ser moldados uma única vez. São mais rígidos por serem constituídos de cadeias tridimensionais;
- (c) Elastômeros: polímero reticulado que é capaz de voltar ao seu estado inicial sem sofrer danos a estrutura quando sofre uma tensão.

Atualmente, o mercado vem buscando materiais com maior resistência mecânica, térmica e maior capacidade de isolamento. Assim, os polímeros estão alcançando cada vez mais espaço no mercado industrial, podendo substituir, com vantagens, a cerâmica, o vidro, metais e outros materiais²⁴.

3.3. Poli (tereftalato de etileno) – PET

O PET – poli(tereftalato de etileno), foi sintetizado pela primeira vez em 1941 por Whinfield e Dickson, vindo a ser o material promissor para substituir as garrafas de vidro de bebidas carbonatadas, em 1970. No Brasil, essa substituição começou no final da década de 1990¹⁸. Atualmente, cerca de 90% da produção nacional de PET é destinada à fabricação de garrafas de bebidas²⁶.

A síntese de polímeros em larga escala ocorre em refinarias de petróleo, originando derivados diversos, sendo que um deles é o nafta, a matéria-prima para a produção do etileno e do *p*-xileno, os quais são os materiais de partida para a síntese do PET. O etileno transforma-se em etilenoglicol após passar por um processo de oxidação na presença de um catalisador, conforme descrito na Figura 2a. Processo semelhante também ocorre com o *p*-xileno transformando-se em ácido tereftálico (TPA) que, após esterificação com metanol, transforma-se em tereftalato de dimetila (DMT) conforme a Figura 2b^{27,28}.

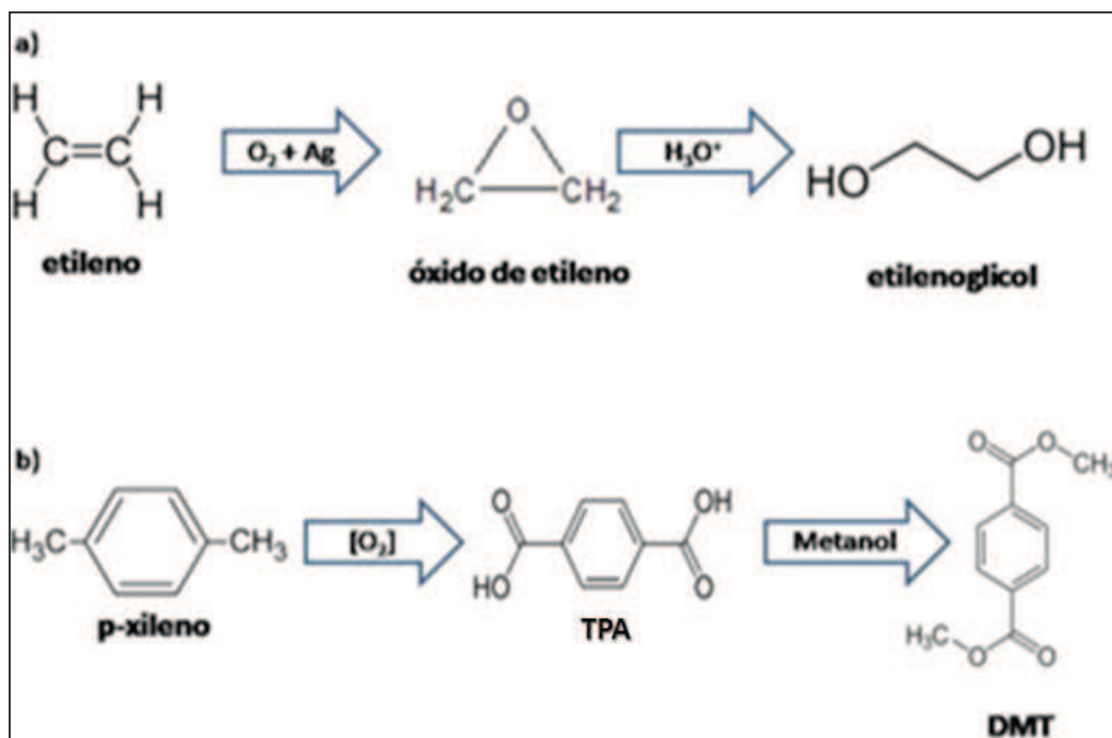


Figura 2. Formação dos monômeros necessários para a produção do PET:

a) etilenoglicol e b) DMT.

Após a obtenção dos monômeros iniciais, a reação de formação do PET virgem pode ser conduzida por dois caminhos diferentes para chegar ao pré-polímero bis(hidroxi)tereftalato, comumente chamado BHET - através da esterificação ou transesterificação²⁹. No primeiro usa-se o ácido tereftálico (TPA) como monômero, Figura 3a, e no segundo o tereftalato de dimetila (DMT), Figura 3b. Porém, o segundo é o mais utilizado devido a facilidade de separação dos produtos formados²⁶.

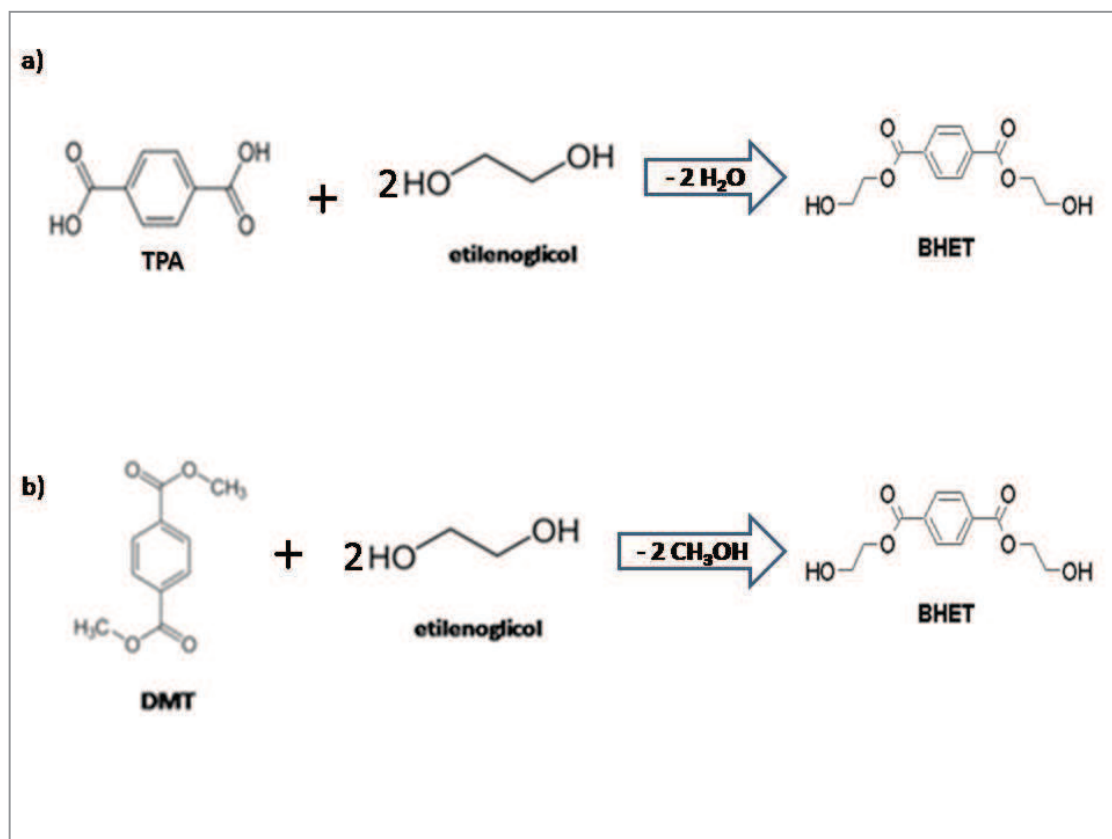


Figura 3. Reações de formação do BHET: a) esterificação e b) transesterificação.

Após a formação do BHET, o pré-polímero passa por um processo chamado de policondensação por transesterificação a altas temperaturas²⁶, originando o PET (Figura 4). Nesse processo é usado o extensor de cadeia, o qual corresponde a moléculas de baixo peso molecular capazes de se ligarem a grupos terminais da cadeia polimérica, aumentando assim a massa molecular do polímero. Os extensores de cadeia mais utilizados são os glicóis lineares, como o etileno glicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol^{4,30}.

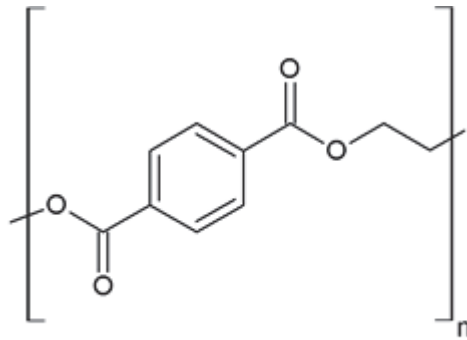


Figura 4. Unidade de repetição da estrutura molecular do PET.

A massa molecular do polímero é de grande importância na indústria, pois é esta propriedade que determina a aplicação final do PET. O de maior massa molecular é usado na fabricação de garrafas, enquanto o de menor, na produção de fibras e embalagens^{26,30,31}.

Existem alguns métodos para calcular a massa molecular de um polímero. O mais aplicado em indústrias é a medida da viscosidade intrínseca, que é dada pela viscosidade relativa³¹. Normalmente, quanto maior a massa molar do plástico, maior é a viscosidade, pois o aumento da cadeia polimérica faz com que o entrelaçamento e a fricção também se elevem, resultando em uma maior resistência ao escoamento²⁶. Outro método se baseia na determinação da quantidade de hidroxilas presentes no polímero e do índice de acidez, os quais são determinados por titulação^{4,32}.

O PET apresenta características diferenciadas, como resistência mecânica e química, brilho, leveza, transparência e barreira a gases. Assim, é utilizado em diferentes ramos da indústria, desde a produção de garrafas e embalagens até a fabricação de filmes fotográficos e fitas de áudio e vídeo^{3,29,32}.

3.4. Reciclagem do PET

O PET é, atualmente, o segundo material mais reciclado no mundo, ficando atrás apenas do alumínio, trazendo vantagens tanto econômicas quanto ambientais. Existem três principais categorias de reciclagem de PET: mecânica, química e térmica. A mecânica é subdividida em primária e secundária, referindo-se às reciclagens do PET pré e pós-consumo, respectivamente. A térmica consiste na combustão do polímero, gerando assim, eletricidade^{32,33}.

A reciclagem química ou terciária apresenta vantagens em relação às outras por permitir novamente a fabricação do polímero virgem a partir do material reciclado. Define-se a reciclagem química como sendo a reversão da reação de polimerização, ou seja, a redução da massa molar do polímero a oligômeros, em reações incompletas, ou a monômeros, quando completas^{32,33}.

Pelo fato do PET ser um poliéster, é possível ocorrer quebras em suas cadeias pela reação com solventes polares^{4,26,34,35}. Assim, existem vários tipos de materiais capazes de romper essas ligações, como, por exemplo, água, metanol, aminas e glicóis, sendo que dá-se o nome da transesterificação de acordo com o solvente/nucleófilo utilizado. Exemplos:

HIDRÓLISE: Nessa despolimerização é usada a água como nucleófilo. Para o processo não ser tão lento, adicionam-se soluções ácidas (ou básicas) em concentrações superiores a 7,0 mol/L, para ocorrer a clivagem, como é o caso do ácido sulfúrico³⁶. Esse é o método menos utilizado devido às altas concentrações das soluções e também pela demora na realização do experimento^{4,14,35}.

METANÓLISE: Nesse caso, utiliza-se o metanol como nucleófilo e grandes quantidades de monômeros são obtidas, o que é uma vantagem em seu uso industrial. Outra vantagem é a facilidade de separação desses monômeros dos demais produtos. Entretanto, sua principal desvantagem está no alto custo, pois é um processo realizado a altas pressões e temperaturas^{4,14,35}.

AMINÓLISE: Consiste no uso de uma amina para quebrar as ligações ésteres do polímero. Não é muito aplicada comercialmente^{4,14,35}.

GLICÓLISE: Nesse método o etileno glicol é utilizado por ser o glicol mais reativo. É efetuada a temperaturas e pressões moderadas e sua principal desvantagem é quanto à dificuldade na separação dos produtos finais. Entretanto, tem uma grande versatilidade, já que pode produzir tanto oligômeros de diferentes massas molares quanto monômeros^{32,35}.

Com as considerações acima apresentadas, torna-se mais conveniente aplicar a glicólise, pois variando-se alguns fatores, tais como temperatura, catalisador e tempo de reação, consegue-se controlar as características dos produtos finais^{4,32,35}. A glicólise pode ocorrer de duas formas: parcial ou total. Na parcial são obtidos produtos de massas molares intermediárias - os oligômeros. Na total são obtidos monômeros (BHET), ou seja, produtos que foram utilizados para dar início a polimerização. A Figura 5 ilustra como ocorre a formação dos produtos na glicólise.

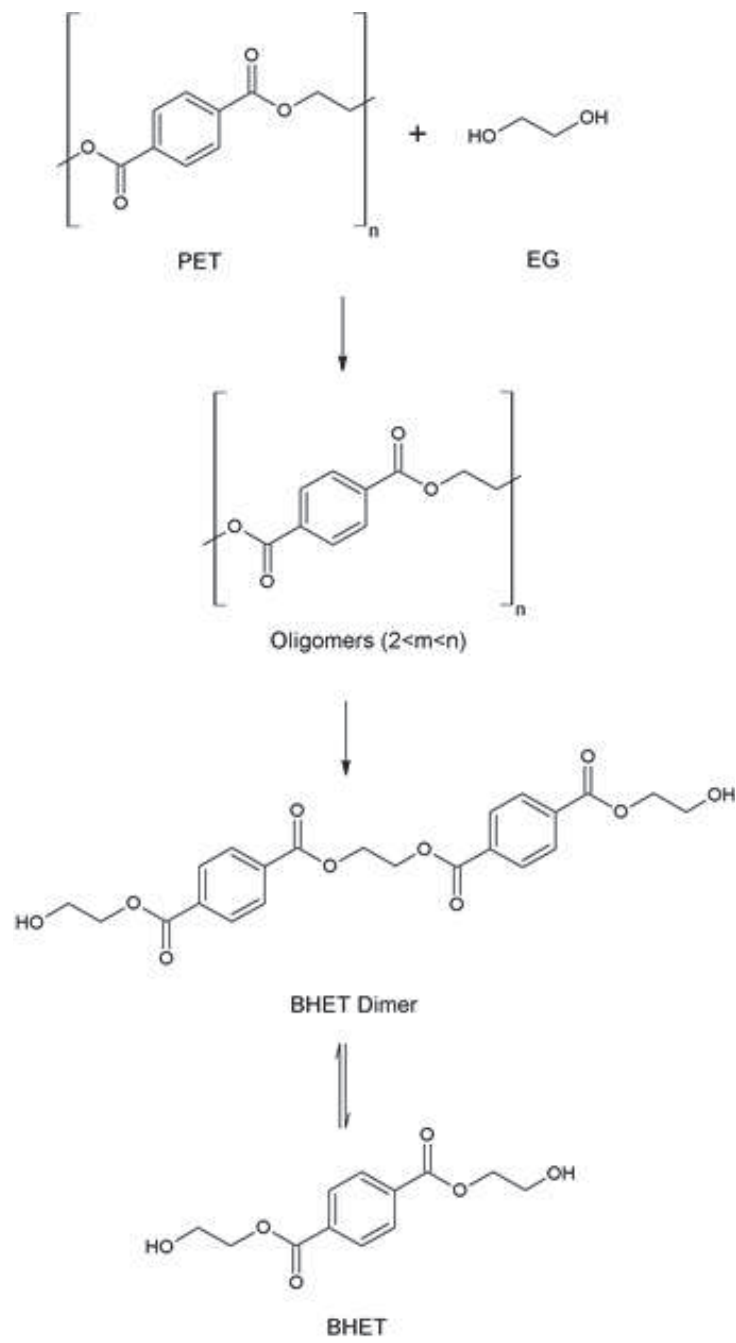


Figura 5. Representação da formação dos produtos da glicólise.

3.5. Escama de pinha

A *Araucaria angustifolia*, mais comumente chamada de pinheiro do Paraná, é uma árvore nativa da região sul do Brasil. Ela já ocupou cerca de 200 mil quilômetros quadrados de área e o Paraná é o estado que mais apresenta espécies nativas e de reflorestamento³⁷.

Essa tipo de Araucária é muito resistente, inclusive a incêndios, por apresentar uma casca bastante grossa que atua como isolante térmico³⁸. Por ser uma árvore de grande porte, recebe a classificação de conífera, assim como as demais espécies de pinheiro³⁹.

A *Araucaria angustifolia* tem como fruto a pinha (Figura 6) que é formada por 50% de sementes conhecidas como pinhões (Figura 7a), e 50% de falhas, as quais são chamadas de escama da pinha (Figura 7b). Estudos mostram que são produzidas cerca de 4800 t/ano de escamas⁴⁰.



Figura 6. Imagem do fruto da *Araucaria angustifolia*, a pinha.



Figura 7. Imagem da a) semente da pinha (pinhões) e da b) escama da pinha

Pouco se conhece da composição química da escama da pinha, porém sabe-se que se assemelha à composição da madeira, contendo celulose, lignina e hemicelulose, além de alguns extrativos fenólicos. Portanto é classificada como material ligno-celulósico.

Outros tipos de compostos químicos em menor quantidade ainda podem ser encontrados, tais como: metais, ácidos graxos, carboidratos, pigmentos e terpenos, os quais podem ser extraídos com alguns tratamentos⁴¹, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de diferentes métodos de extração com diferentes solventes.

Tipos de extração	Grupos principais
Destilação a vácuo	Fenóis, hidrocarbonetos e lignina
Éter	Gorduras, resinas, ácidos e esteróis
Álcool	Pigmentos
Água	Carboidratos e matéria inorgânica

A celulose, que determina muitas das propriedades físicas e químicas do material, é um polímero linear de alto peso molecular consistindo basicamente de β -D-glucose como mostrado na Figura 8^{5,42}.

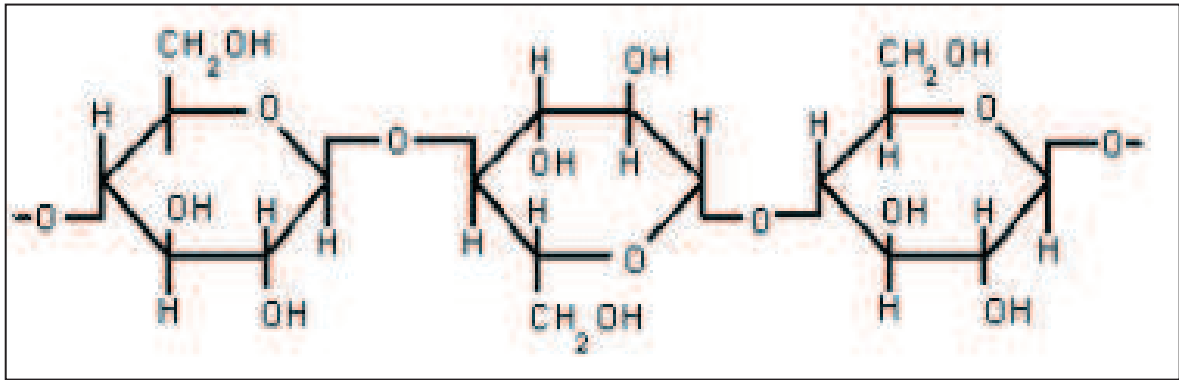


Figura 8. Estrutura da celulose.

A molécula de celulose sofre interações de hidrogênio intra e intermoleculares, cada qual sendo responsável por determinadas características da escama. As intramoleculares causam rigidez na célula vegetal, enquanto as intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra, ou seja, pelo alinhamento⁴¹.

Na produção de compósitos é necessário obter uma adesão suficientemente forte entre as cargas de reforço e a matriz polimérica, para assim conseguir um produto com boas propriedades mecânicas. Porém, a adesão da escama como carga é fraca, já que as fibras são hidrofílicas e a matriz hidrofóbica. Diferentes tratamentos químicos existem para modificar a superfície da fibra e torná-la mais hidrofóbica. Esses tratamentos levam em consideração a substituição dos grupos hidroxila da celulose por grupos menos polares^{5,43}.

Em alguns casos, antes do tratamento químico da fibra é realizado um pré-tratamento para a ativação dos grupos hidroxila⁴⁴, sendo os mais utilizados a maceração, a acetilação e a mercerização^{4,5,42}.

O método de maceração consiste no tratamento das fibras com uma base forte, normalmente NaOH, a qual altera a morfologia e a conformação das cadeias de celulose. Esse tratamento deixa as estruturas mais desordenadas e aumenta a área superficial do material deixando os grupos OH mais disponíveis para interagir com a matriz⁵:



A mercerização utiliza peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em meio ácido (forte oxidante) para compostos fenólicos e cianetos. Assim, nesse tratamento, o H₂O₂ oxida o ácido acético (CH₃COOH) originando o ácido peracético (CH₃COO-OH), que oxida as

estruturas ricas em elétrons, tais como a lignina, que possui vários anéis aromáticos na sua composição. Essa oxidação será responsável pela formação de quinonas e intermediários hidroxilados úteis para a interação com a matriz^{5,45}.

Existem diversos métodos desenvolvidos para a modificação das cargas de reforço. Entre eles encontram-se a copolimerização de enxerto⁴⁶ e agentes de acoplamento como o silano⁴⁷, os organosilanos⁵ e os isocianatos⁴⁸. Existem também tratamentos mais severos, como é o caso da utilização de plasma⁴⁹.

Na copolimerização de enxerto, os radicais da fibra são expostos a íons selecionados criteriosamente e expostos a alta radiação de energia formando fissuras na fibra de celulose. Em seguida, nessas fissuras são aderidos outros grupos menos polares como por exemplo o poliestireno, metacrilato de metila, acrilonitrila, etc⁵. Singha⁴⁶ utilizou como iniciador o nitrato de amônio cérico, e posteriormente enxertou metacrilato de metila na fibra, sendo que as condições ótimas foram de 20% de fibra no compósito final.

Nos métodos que utilizam agentes de acoplamento, os compostos formam uma espécie de “ponte” entre a matriz e a carga, favorecendo, assim, a melhor adesão entre elas. Nesse tratamento, destacam-se os silanos e os isocianatos que reagem com as hidroxilas provenientes da fibra e forma-se a ligação uretana que acontece entre a fibra e a matriz^{5,48}.

3.6. Poliuretano

O primeiro poliuretano foi sintetizado em 1937, por Bayer, a partir da reação entre o 1,4 – butanodiol e o 1,6 – di-isocianato de hexano. Com isso, os produtos fabricados a partir do poliuretano invadiram o mercado, sendo o quinto polímero mais importante atualmente, ficando atrás das poliolefinas, do polietileno, PVC, poliestireno e da borracha⁵⁰.

O poliuretano é um polímero muito versátil, podendo ser encontrado nas indústrias de construção, automobilística, móveis, roupas, sapatos, tintas e vernizes. Também pode ser utilizado em diferentes formas: espumas rígidas ou flexíveis, elastômeros e adesivos³².

Diferentemente de outros polímeros, as poliuretanas não contêm um modo regular de unidades repetidas de ligações uretanas e não têm fórmula empírica

representativa. Recebem esse nome por apresentarem a ligação uretana, porém outros grupos funcionais podem estar presentes na molécula, como, por exemplo, grupos éster, éter, uréia, amida, etc⁵¹.

A formação do poliuretano ocorre a partir da reação entre um polioliol e um isocianato, sendo que ambos geralmente são bi ou polifuncionais. A reação ocorre em duas etapas: na primeira há formação da ligação uretana (-NH-COO-), como mostrado na Figura 9. Na segunda é adicionado ao reator o extensor de cadeia, substância utilizada para aumentar a massa molecular da cadeia do poliuretano^{4,50} e que apresenta átomos de hidrogênio ativos, tais como moléculas de água, diaminas ou amino álcoois. Os mais utilizados na fabricação do poliuretano são os glicóis^{4,50}.

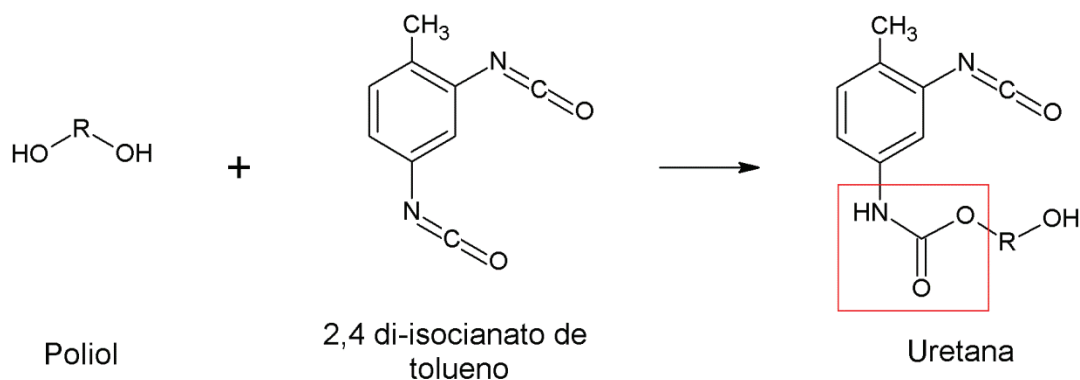


Figura 9. Representação da formação da ligação uretana a partir de um polioliol e do isocianato.

Um fator que interfere nas propriedades químicas e físicas do poliuretano é a escolha do isocianato (-NCO), pois esse monômero existe nas formas aromática, cíclica, acíclica e policíclica. Entre os poliuretanos encontrados no mercado, cerca de 95% deles são derivados do TDI – (2,4 tolueno diisocianato ou 2,6 tolueno diisocianato) e do MDI – (di-isocianato de difenil metano)^{4,50,52}.

Os isocianatos são, em geral, altamente reativos e tóxicos, sendo que reagem com diversos materiais contendo hidrogênio ativo e requerem cuidados especiais em seu manuseio e estocagem³².

Além de formar a ligação uretana com álcoois, os isocianatos também são utilizados para formar grupos de uréia, reagindo com água ou aminas, grupos biureto, com uréia e derivados, além de alofanatos, com uretano⁵⁰.

O tipo de polioliol utilizado na síntese do poliuretano interfere em suas propriedades finais, tais como flexibilidade, maciez e propriedades mecânicas, como

resistência e alongamento⁵¹. As duas formas de poliál encontradas, poliéteres e poliésteres, possuem diferentes funcionalidades e massas moleculares^{50,51}.

Os poliéteres são formados a partir da reação dos óxidos de etileno, propileno e butileno e oferecem como característica final ao polímero uma maior flexibilidade^{50,51}. Os poliésteres são formados a partir do ácido adípico e do etilenoglicol, sendo o polímero final conhecido por apresentar maior resistência estrutural, devido aos grupos polares da carbonila que aumentam a força intermolecular da poliuretana^{50,51}.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

As amostras de PET trituradas provenientes de garrafas de bebidas pós-consumo foram fornecidas pela empresa Plaspel Reciclagem Ltda. localizada na cidade de Maringá –PR – Brasil. O PET fornecido com tamanho médio de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ foi lavado em água corrente e mantido em estufa a 50°C até que sua massa permanecesse constante (Figura 10).



Figura 10. Aparência do PET após lavado e seco

Para a glicólise do PET foi utilizado etileno glicol (EG) P.A. (BIOTEC) como agente despolimerizador e acetato de zinco P.A. (PERQUIM) como catalisador da reação.

Acetato de etila P.A. (PERQUIM) foi utilizado como solvente para o preparo do compósito e TDI - 2,4- diisocianato de tolueno (SIGMA) como agente modificador da escama da pinha. Para a formação da matriz polimérica foi utilizado o polietilenoglicol 4000 (VETEC).

4.2. Métodos

4.2.1. Glicólise Catalítica do PET

Os experimentos de glicólise do PET foram realizados em um balão de três bocas equipado com termômetro e condensador de refluxo, em uma manta de aquecimento com agitação magnética, conforme a Figura 11. Acetato de zinco (1,76 g) e EG (60,0 g) foram adicionados ao balão e aquecidos até a temperatura requerida (150 ou 170°C). Simultaneamente, 15,0 g de PET foram mantidos sob aquecimento em estufa até atingir a mesma temperatura da mistura e, em seguida, esse foi transferido para o balão. Após 2 h de reação, o aquecimento foi interrompido e água em ebulição (ca. 300,0 mL) foi adicionada lentamente ao sistema. O conteúdo do balão foi filtrado utilizando um kitassato e funil contendo papel filtro quantitativo faixa preta, lavando-se com água em ebulição o conteúdo do filtro. O sólido obtido no papel de filtro (1F) foi seco em estufa a 50°C até massa constante. A solução do kitassato foi colocada em banho de gelo para a precipitação dos demais produtos da glicólise do PET. A solução contendo o precipitado (2F) foi novamente filtrada, o sólido, lavado com água ultra pura gelada e seco em estufa a 50°C até atingir uma massa constante.

No estudo do efeito da adição de água ao meio reacional, 1,1 mL de água ultra-pura (2,0%, V_{H_2O}/V_{EG}), juntamente com o catalisador e o EG foram transferidos ao reator. A partir disso, os procedimentos adotados foram os mesmos descritos anteriormente

A porcentagem de despolimerização do PET (X) foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_0 (g) é a quantidade inicial de PET e m (g) a quantidade de PET que não reagiu.

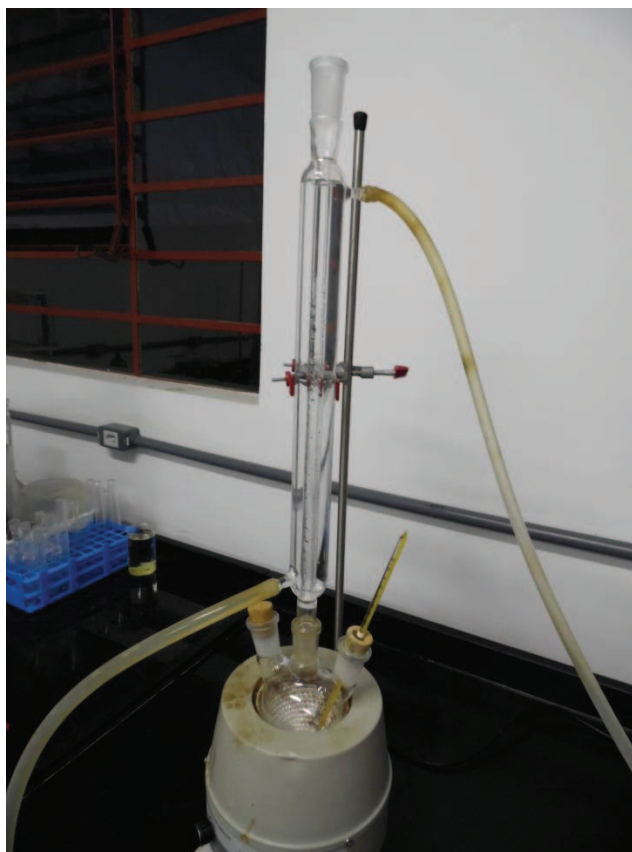


Figura 11. Sistema experimental para a realização da glicólise do PET .

4.2.2. Planejamento Fatorial para a glicólise catalítica do PET

A influência da temperatura e da adição de água na reação de glicólise do PET foi investigada por meio de um planejamento fatorial 2^2 considerando-se como resposta a porcentagem de despolimerização calculada de acordo com a equação 1. Os ensaios do planejamento fatorial foram realizados em duplicata e em ordem aleatória para todas as combinações dos níveis das variáveis apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 para a realização da reação de glicólise do PET.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
1. Temperatura (°C)	150	170
2. Água adicionada (%)	0,0	2,0

Os efeitos das variáveis do planejamento fatorial foram calculados segundo a seguinte equação:

$$E_f = R_+ - R_- \quad (2)$$

em que R_+ e R_- são as médias das respostas obtidas com os níveis (+) e (-), respectivamente.

A significância estatística dos efeitos das variáveis foi avaliada pelo cálculo do erro padrão, intervalos de confiança e pelo gráfico de Pareto no nível de 95% de confiança. Toda a análise estatística dos dados foi realizada usando o software “Minitab for Windows v.14”.

Os resultados do planejamento fatorial também foram avaliados por técnicas de caracterização (MEV, FTIR, CLAE e massa molar média) como ferramentas complementares.

4.2.3. Modificação da escama da pinha e formação dos compósitos PU-escama

As escamas foram coletadas em propriedades rurais localizadas na região de Guarapuava, Pr, durante o período permitido pela legislação ambiental⁶. As amostras foram trituradas em um moinho de facas (Figura 12a) no Laboratório de Ciências Florestais e Forrageiras, campus CEDETEG, da Universidade Estadual do Centro-Oeste. O pó resultante foi passado em peneiras de diferentes granulometrias, sendo escolhida para os estudos a de 0,106 mm de abertura com granulometria de 150 mesh (Figura 12b).

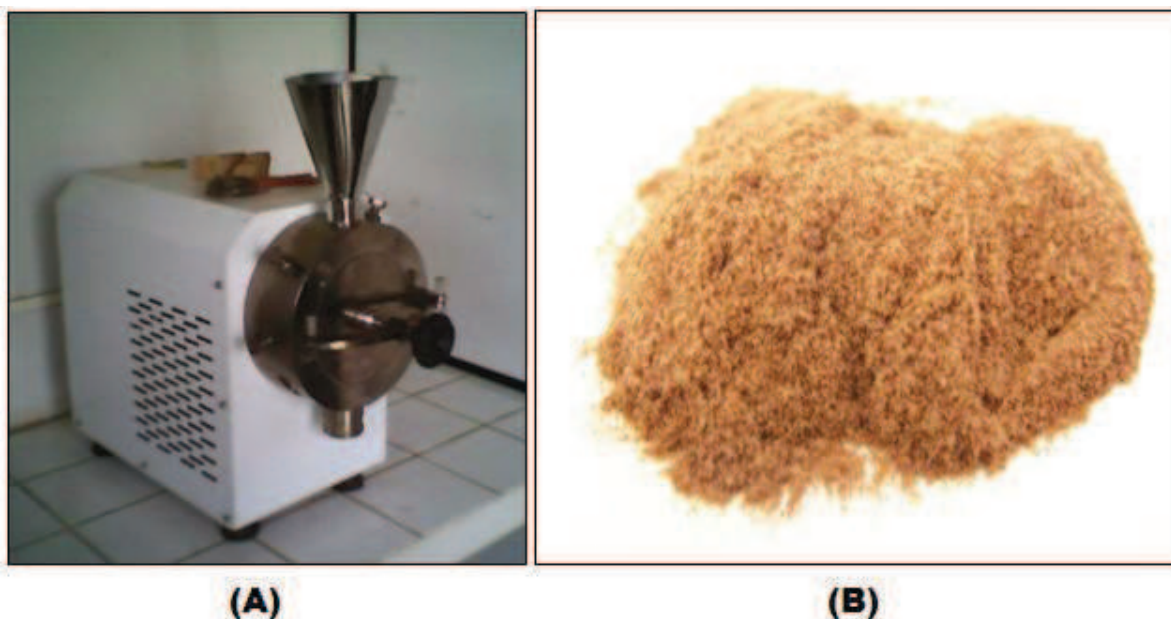


Figura 12. (a) Moinho de facas utilizado para a trituração da escama da pinha seca e (b) escama usada na formulação do compósito.

A modificação da escama da pinha foi realizada em um balão de três bocas equipado com termômetro, condensador de refluxo, e agitação magnética e aquecimento. Foi adicionada uma determinada massa de escama de pinha (Tabela 3) e 30,0 mL de acetato de etila (solvente) ao balão de três bocas. A mistura foi mantida sob agitação constante por 30 min a 75°C. Decorrido este tempo foram adicionados 1,75 mL de TDI, e a reação prosseguiu pelo tempo determinado na Tabela 3. Em seguida, foram adicionados ao sistema 0,75 g dos oligômeros provenientes da glicólise do PET e 3,34 g de polietileno glicol 4000 (matriz), prosseguindo-se a reação até a completa dissolução da matriz polimérica.

Em seguida, a solução foi vertida em um molde de teflon (Figura 13a) e a secagem foi conduzida em temperatura e atmosfera ambiente por 2 horas. Após decorrido esse tempo, a secagem foi realizada em atmosfera de N₂ e temperatura de 25 °C por 48 horas (Figura 13b).



Figura 13. (a) Molde de teflon com o compósito vertido (b) sistema de secagem em atmosfera de N₂.

4.2.4. Planejamento Fatorial para a formação do compósito

A influência do tempo de reação e da quantidade de escama foi investigada por um planejamento fatorial 2². Os níveis de cada fator são mostrados na Tabela 3.

O cálculo dos efeitos e a avaliação das análises foram conduzidos conforme o tópico 4.2.2. Todas as análises estatísticas foram realizadas a 95% de confiança utilizando o software “Minitab for Windows v.14”.

Tabela 3. Fatores e níveis do planejamento fatorial 2² para a produção do compósito PU-Escama.

Fatores	(-)	(+)
1. Tempo de reação (h)	2	4
2. Quantidade de escama (%)	5	15

4.3 Caracterizações físico-químicas

4.3.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para identificar os produtos provenientes da glicólise do PET, análises cromatográficas foram realizadas em um aparelho da marca ThermoSurveyor LC Pump Plus equipado com um detector PDA Plus, fixado em um comprimento de onda de 240,0 nm. Como fase estacionária foi utilizada uma coluna com fase reversa C-18 da marca Kromasil (250 x 4,6mm), com tamanho de partícula de 5µm e com poros médios

de 100 Å. Como fase móvel utilizou-se uma mistura de metanol e água (80:20 v/v), a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹.

As análises de CLAE foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá – UEM.

4.3.2. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Para a obtenção dos espectros de absorção do infravermelho, as amostras foram preparadas em pastilhas de KBr e analisadas em um aparelho ThermoElectron Corporation Nicolet IR 200 FTIR com transformada de Fourier, na região de 400 a 4000 cm⁻¹, com 32 scans.

As análises de FTIR foram realizadas na Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos filtrados e da escama modificada foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo da marca Hitachi High Tech TM 3000.

As análises de MEV foram realizadas na Universidade Estadual do Centro-Oeste – UNICENTRO.

4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial de Varredura (DSC)

A estabilidade e as transições térmicas dos compósitos foram avaliadas utilizando um equipamento de DSC da TA Analysis, por fluxo de calor. Foi utilizado um fluxo de nitrogênio de 20 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.3.5. Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos sob tração foram realizados na Universidade Estadual de Maringá em um equipamento LLOYD Instruments acoplado em um computador. Os corpos de prova possuíam as seguintes dimensões: comprimento inicial de 28,00 mm – largura 11,38 mm – e espessura de 0,77mm -. As análises seguiram uma velocidade de 5,0 mm min⁻¹ e temperatura de 23°C, segundo a norma ASTM D638.

4.4 Titulações para obtenção da massa molecular média

4.4.1. Determinação da acidez (I_{COOH})

As amostras dos produtos obtidas via glicólise foram dissolvidas em acetona e tituladas com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 mol.L⁻¹, previamente padronizada com biftalato de potássio. Como indicador usou-se fenolftaleína 1,0 % alcoólica.

Para o cálculo foi utilizada a seguinte equação^{4,32}:

$$I_{COOH} = \frac{V \cdot M \cdot 56,11}{m} \quad (3)$$

Em que, V é o volume de KOH utilizado (L), M é a concentração de KOH (mol/L), m é a massa da amostra (g) e 56,11 (g/mol) é a massa molar de KOH.

4.4.2. Determinação do índice de hidroxila (I_{OH})

Em um balão de três bocas acoplado a um condensador de refluxo e agitação magnética foram adicionados a amostra e 10,0 mL de uma mistura acilante (100,0 mL de piridina e 14,0 mL de anidrido acético). Essa mistura permaneceu em agitação por 90 min a 120°C. Em seguida acrescentou-se 5,0 mL de água destilada e 25,0 mL de acetona e titulou-se com KOH 0,5 mol.L⁻¹, previamente padronizado com biftalato de potássio. Como indicador, utilizou-se fenolftaleína 1,0 % alcoólica.

Para o cálculo foi usada a seguinte equação^{4,32}:

$$I_{OH} = \frac{\left[\left(\frac{m \cdot I_{COOH}}{28,05} \right) + (V_b - V_a) \right]}{m} (M \cdot 56,11) \quad (4)$$

Em que, V_b é o volume de KOH do branco, V_a é o volume de KOH da amostra, M é a concentração de KOH, 56,11 é a massa molar de KOH, 28,05 é a metade da massa molar de KOH, m é a massa da amostra utilizada.

4.4.3. Determinação da massa molar média

Para determinar a massa molar média dos oligômeros, relacionam-se os índices de hidroxila e de acidez da seguinte maneira^{4,32}:

$$MM = \frac{2 \cdot 56,11}{I_{OH} + I_{COOH}} \quad (5)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise dos produtos da despolimerização do PET via glicólise catalítica

5.1.1. Análise estatística

Os resultados do planejamento fatorial e dos efeitos calculados para a reação de glicólise do PET estão apresentados nas Tabela 4 e 5, respectivamente. A análise do erro padrão e dos intervalos de confiança a 95% demonstraram que todos os efeitos do planejamento fatorial são significativos (Tabela 5, Figura 14).

Tabela 4. Resultados do planejamento fatorial 2² para a reação de glicólise do PET

Ensaio	Temperatura	Água adicionada (%)	Porcentagem média de despolimerização (%) ± desvio padrão*
1	- (150 °C)	- (0,0)	16,93 ± 2,17
2	+ (170 °C)	- (0,0)	96,53 ± 0,61
3	- (150 °C)	+ (2,0)	5,91 ± 1,02
4	+ (170 °C)	+ (2,0)	72,86 ± 2,44

*Desvios-padrão calculados a partir da realização de duas reações de glicólise da amostra de PET usada no planejamento fatorial

Tabela 5. Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2²

Efeitos	Estimativa ± erro padrão*
Média Global	48,06 ± 0,61
Efeitos Principais:	
Temperatura °C (1)	73,27 ± 1,23
Água adicionada (%) (2)	-17,35 ± 1,23
Efeito de Interação de Dois Fatores:	
(1) x (2)	-6,33 ± 1,23

*O erro padrão foi calculado a partir dos desvios-padrão apresentados na Tabela 4

Na reação de glicólise do PET o efeito da temperatura (1) foi o mais significativo, com um valor absoluto de aproximadamente 60 vezes maior do que o erro padrão (Figura 14). Com relação ao teor de água adicionada (2), com um valor absoluto de 14 vezes maior que o erro padrão. É visível, também, que o efeito de interação entre temperatura e teor de água no meio reacional foi significativo, porém bem menor que os fatores principais.

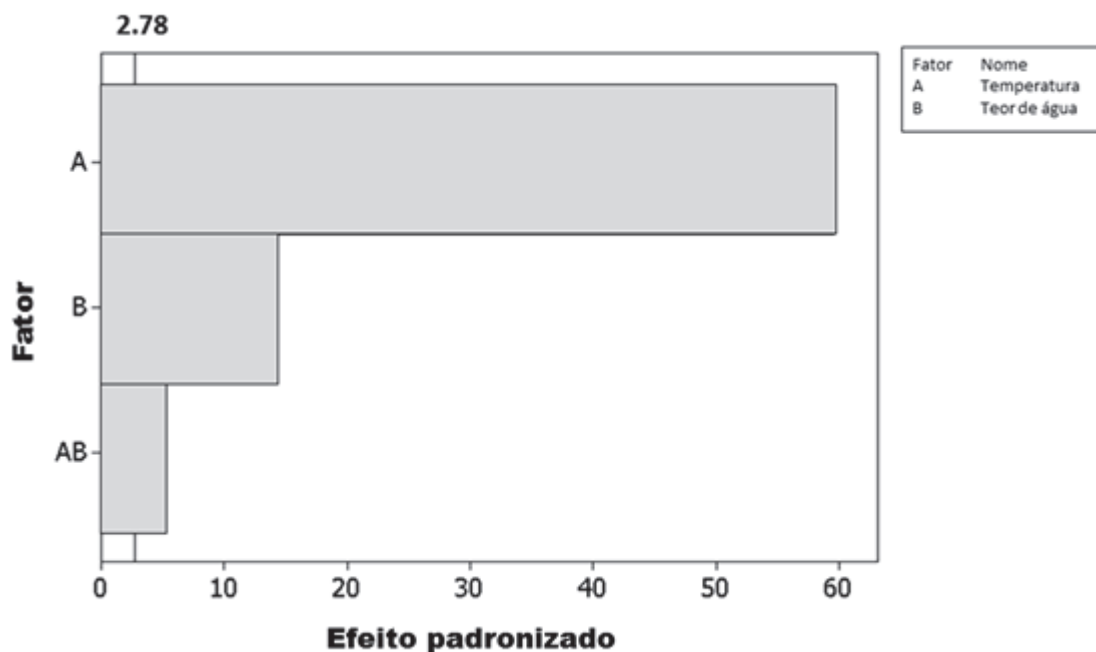


Figura 14. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial no nível de 95% de confiança

O efeito positivo da temperatura na reação de glicólise do PET (Figura 15) resulta em um aumento de 73,27% na porcentagem de despolimerização quando a temperatura é elevada de 150 °C para 170 °C. Isto pode ser explicado pelo fato de que as moléculas presentes no meio reacional possuem menor energia, ou seja, não possuem a energia mínima necessária para quebrar a cadeia do PET quando a temperatura é menor. Portanto, o processo é endotérmico⁵³, e a reação de despolimerização do PET ocorre em uma velocidade maior a temperaturas mais elevadas.

O efeito negativo da adição de água no meio reacional durante a reação de glicólise (Figura 15) acarretou em uma diminuição de 17,35 % no rendimento de despolimerização. Uma possível explicação para esse fato é que a água presente no

meio reacional solvata os íons de Zn^{2+} (catalisador usado), sendo que assim o catalisador tem uma maior dificuldade para abaixar a energia de ativação da reação, necessitando de maior tempo para que a clivagem do PET aconteça.

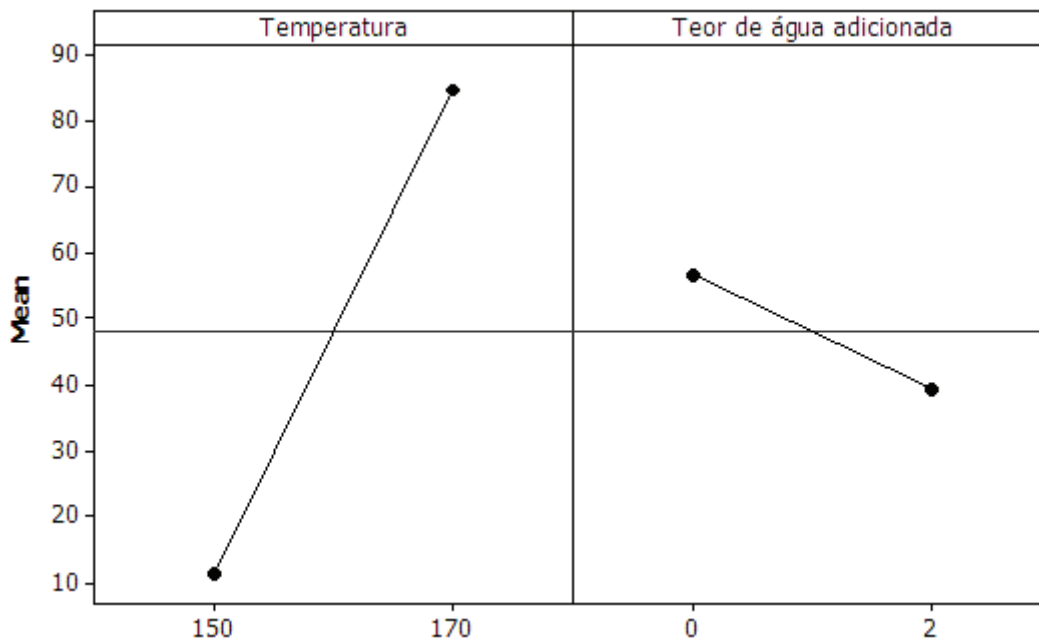


Figura 15. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento fatorial 2^2 para a reação de glicólise

Além dos efeitos principais foi observado um efeito de interação de dois fatores significativos entre as variáveis estudadas (Tabela 5), ou seja, os fatores não podem ser analisados separadamente, pois seus efeitos dependem dos níveis das outras variáveis.

A interação observada entre a temperatura e o teor de água adicionada pode ser mais facilmente explicado pelas linhas ilustradas na Figura 16.

A porcentagem de despolimerização do PET após a reação de glicólise eleva-se muito com o aumento da temperatura de 150 °C para 170 °C (de 16,93% para 96,53%) quando a água não é adicionada ao meio reacional. O aumento no teor de água adicionada, por sua vez, diminui o rendimento da reação principalmente na temperatura de 150 °C (despolimerização média de 5,91%). Esses resultados indicam que para um bom rendimento na reação de glicólise é preciso fazer uso da temperatura de 170 °C sem a adição de água ao meio reacional, porém, nessas condições, os produtos obtidos diferem de quando ocorre a adição de água, como pode ser visto pelos cromatogramas de CLAE (Figuras 17 e 18).

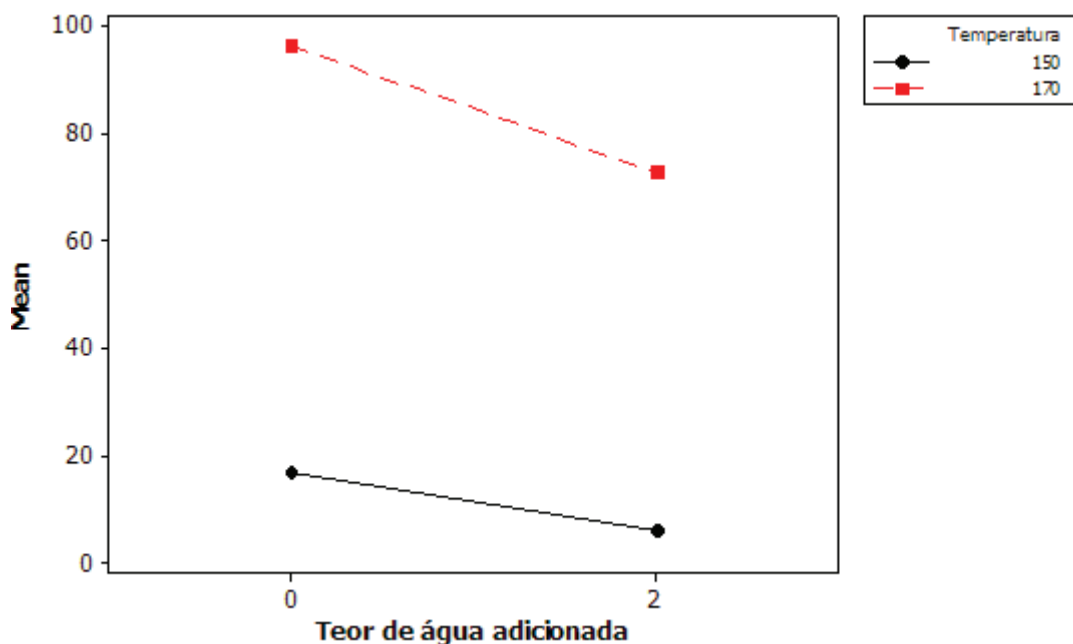


Figura 16. Gráfico do efeito de interação entre temperatura e teor de água adicionada para o planejamento fatorial 2^2 da reação de glicólise.

5.1.2. Cromatogramas de CLAE

A despolimerização do PET por meio da glicólise pode resultar em monômeros (BHET), dímeros e oligômeros de massas molares distintas^{54,55}, como mostrado na Figura 5. A proporção desses produtos depende das condições da reação, tais como temperatura, tempo de reação e quantidade de catalisador⁵⁶. A adição de água ao meio reacional foi investigada para verificar sua influência na formação dos produtos finais.

As Figuras 17 e 18 mostram cromatogramas de CLAE obtidos para cada amostra.

A 150 °C (Figura 17), todos os cromatogramas mostram a formação de oligômeros com massas molares homogêneas entre as amostras, no intervalo dos tempos de retenção entre 19,5 e 25,5 min. Em um tempo de retenção de 3,36 min surge o pico do BHET; logo em seguida, em 4,00 min, o pico se deve ao seu dímero^{55,57,58}. Nos cromatogramas referentes aos experimentos realizados com a adição de água (1FW e 2FW), surgiu o pico referente ao ácido tereftálico (TPA) devido a hidrólise do BHET. A reação do BHET com a água pode ser de forma parcial ou total, ou seja, a ligação ácida pode ser formada tanto em uma como em ambas as hidroxilas, conforme mostra a Figura 19. Na amostra 2F, no tempo de retenção de 2,48 min, um pico que correspondente ao acetato de zinco é encontrado (catalisador usado)⁵⁷.

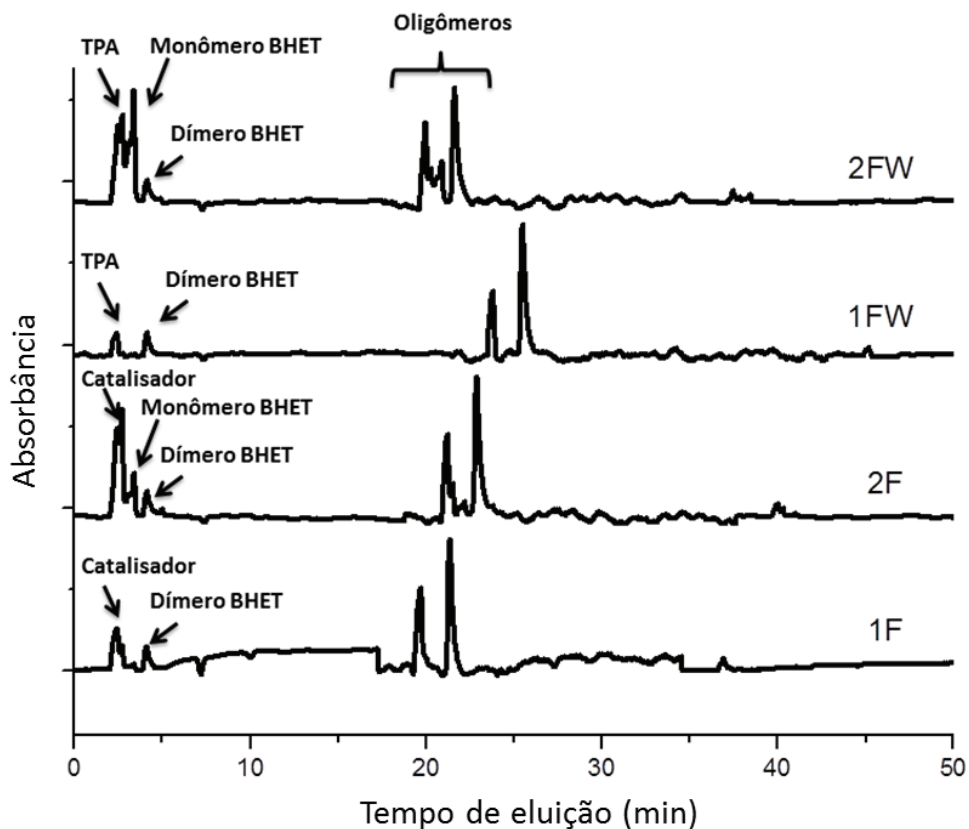


Figura 17. Cromatogramas de CLAE para a glicólise do PET a 150°C, sendo que F são os ensaios sem a adição de água e FW com a adição de água.

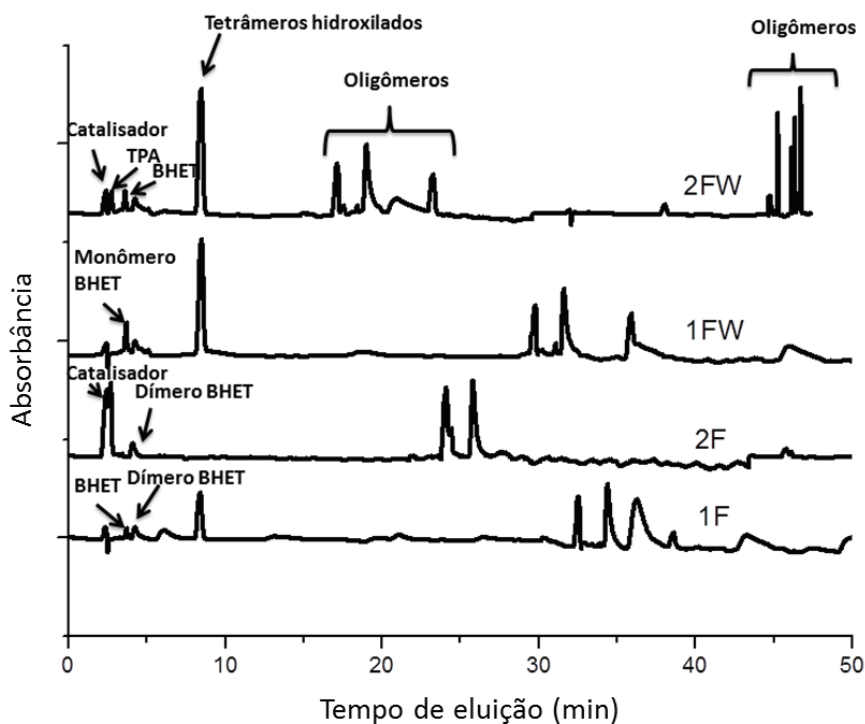


Figura 18. Cromatogramas de CLAE para a glicólise do PET a 170°C, sendo que F são os ensaios sem a adição de água e FW com a adição de água.

A 170 °C (Figura 18) aparecem os picos referentes aos oligômeros com uma distribuição de massa molar mais heterogênea em relação a 150°C, sendo que os tempos de retenção são entre 17,00 e 46,00 min. Também foram identificados os picos do BHET e TPA, assim como o pico referente ao catalisador em alguns dos ensaios, assim como em 150 °C⁵⁷. Um novo pico é detectado em 170 °C, no tempo de retenção de 8,5 min, que corresponde a tetrâmeros hidroxilados⁵⁸.

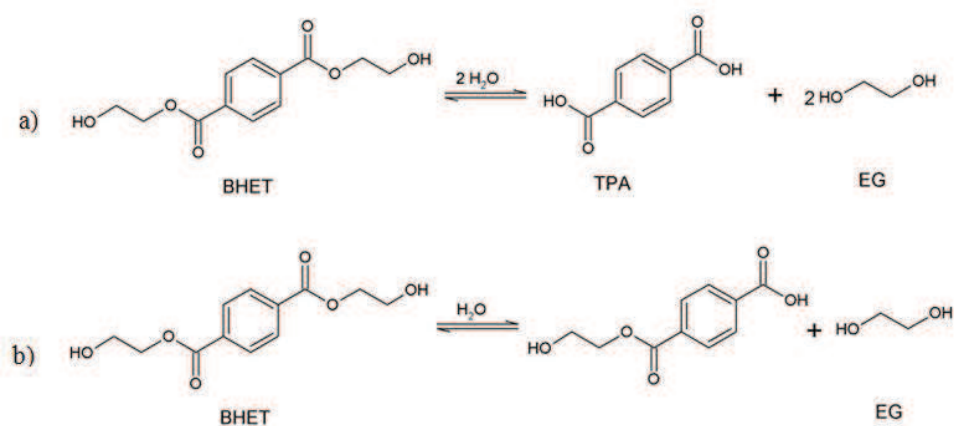


Figura 19. Representação da reação entre o BHET e a água, de forma: a) total e b) parcial .

5.1.3. Obtenção da massa molar média dos oligômeros

Para a obtenção das respectivas massas molares médias das amostras obtidas por meio da glicólise, tanto para o primeiro quanto para o segundo filtrados, em todas as condições experimentais aplicadas, foram utilizadas as equações 3, 4 e 5. Os resultados das titulações estão apresentados na Tabela 6. Para o ensaio 3, foi realizada apenas a titulação do primeiro filtrado, pois a quantidade de amostra obtida do segundo filtrado foi muito pequena e insuficiente para realizar as titulações.

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar que quando comparado com os primeiros filtrados de cada ensaio, os segundos, possuem massas molares médias menores, conseqüentemente contém maiores valores de índice de hidroxila, pois como as cadeias possuem menor extensão há um aumento no número de OH terminal presentes na amostra, ou seja, os primeiros filtrados possuem menor quantidade de moléculas, porém contém cadeias mais longas.

Tabela 6. Resultados da massa molar média dos oligômeros para cada ensaio

Ensaio	Filtrado	I_{COOH} (mg KOH)	I_{OH} (mg KOH)	MM_{média} (g/mol)
1	1F	12,50	240,00	444,35
	2F	5,53	313,50	351,75
2	2F	6,27	213,34	510,99
	2F	6,23	436,21	253,64
3	1FW	6,58	49,08	201,62
4	1FW	6,86	342,01	321,67
	2FW	4,60	366,68	302,25

Ensaio 1 e 3: 150°C

Ensaio 2 e 4: 170°C

Esse resultado está de acordo com as micrografias de MEV (Figura 20), onde o segundo filtrado se apresenta mais particulado, ou seja contém cadeias mais curtas prejudicando no poder de entrelaçamento entre as moléculas.

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das micrografias de MEV é possível verificar a pureza dos dois sólidos (1F e 2F) obtidos pela glicólise do PET.

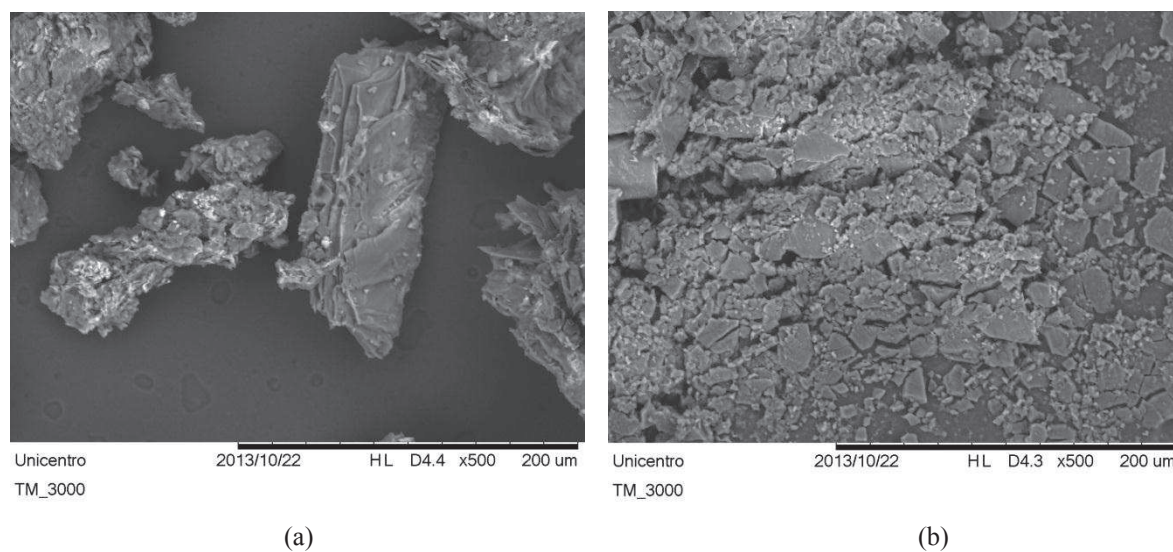


Figura 20. Micrografias de MEV para (a) 1F (b) 2F, a 170 °C.

É possível observar na Figura 20a alguns pontos brilhantes, que não são percebidos na Figura 20b. Como esses pontos apresentam um formato bem definido, podem ser referentes a materiais mais condutores que os oligômeros, como impurezas provenientes de aditivos adicionados durante a produção do PET ou resquícios do catalisador usado na glicólise. Este resultado está de acordo com o FTIR, o qual mostrou algumas bandas no primeiro filtrado que não são encontradas no segundo.

Também é visto que a morfologia das amostras é distinta, sendo que o 2F (Figura 20b) apresenta ser um material mais particulado que o 1F. Isso se deve, como já visto, ao fato da massa molar média para os primeiros filtrados serem maiores que os segundos. Assim, há um entrelaçamento mais intenso e o somatório das forças de dispersão de London é maior para os primeiros filtrados, obtendo uma interação mais elevada entre as cadeias dessas amostras, ocasionando um material mais agregado.

5.1.5. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos para a verificação dos produtos da reação de glicólise. A Figura 21 mostra os espectros FTIR para as amostras 1F e 2F a 170°C.

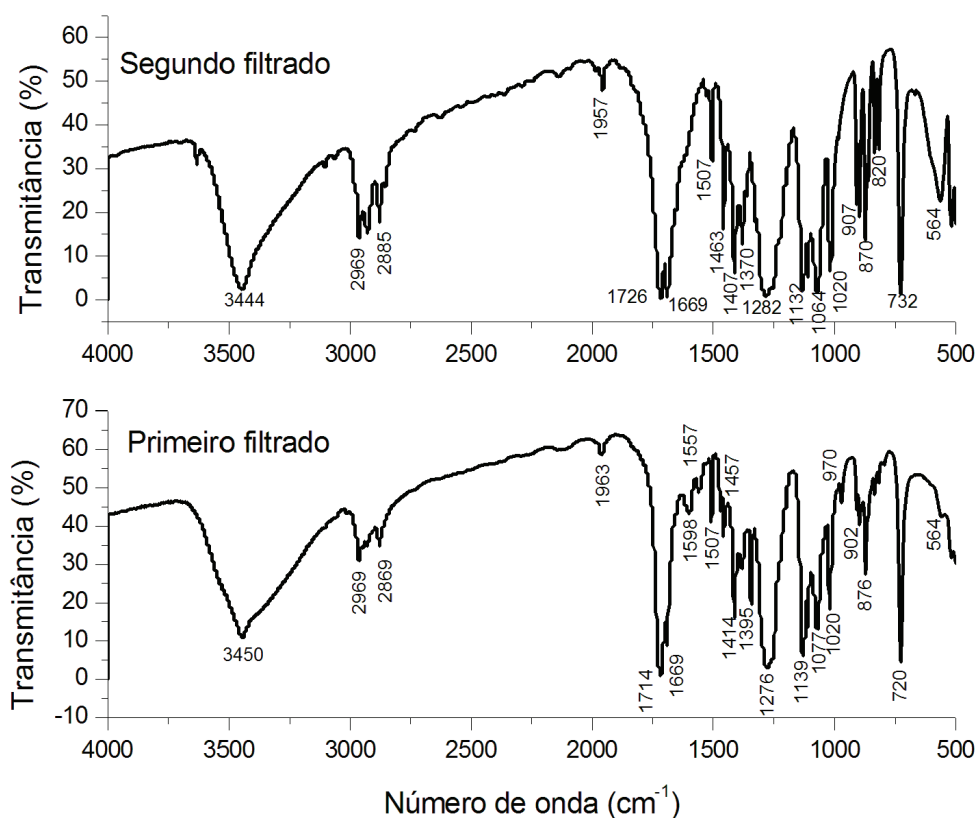


Figura 21. FTIR dos produtos obtidos pela glicólise do PET para 1F e 2F.

De acordo com a Figura 21, há evidência da formação de oligômeros devido a um estiramento próximo a 720 cm^{-1} , correspondente à ligação CH_2 de compostos que contém quatro ou mais desses grupos próximos⁵⁹. Em 2885 e 2969 cm^{-1} aparecem estiramentos das ligações C-H. Em 3444 cm^{-1} ocorre a banda da vibração de O-H das terminações das cadeias, tanto nos oligômeros como no BHET. Confirmando essa ligação, encontra-se uma banda em 1132 cm^{-1} referente à ligação C-O de álcool. Outra ligação presente nessas moléculas é a de C-O de ésteres, evidenciada pelas bandas 1282 , 1064 e 1020 cm^{-1} . O estiramento da carbonila (C=O) é encontrado em 1726 cm^{-1} [⁵⁹⁻⁶²].

Em 1507 e 1463 cm^{-1} encontra-se a banda característica de anel aromático C=C. No anel, os dois substituintes estão na posição *para*, sendo isso evidenciado no espectro pelas bandas presentes em 1957 , 907 e 870 cm^{-1} [⁵⁹].

Comparando os dois espectros, percebe-se que na amostra 1F existem três estiramentos não encontrados na amostra 2F (1598 , 1557 e 970 cm^{-1}), provavelmente provenientes de impurezas presentes nessa amostra, como já confirmadas por meio do MEV.

Analisando todas as informações das caracterizações físico-químicas, juntamente com o resultado do planejamento fatorial, foi escolhida a amostra 2FW a 170°C para dar continuidade ao trabalho, já que está possui um rendimento de despolimerização razoável de aproximadamente 73% e ainda, de acordo com os cromatogramas de CLAE contém tetrâmeros hidroxilados, como uma fonte adicional de polioliol na formação dos compósitos.

Essa amostra também possui pureza mais elevada, quando comparada às outras que também contêm grupos de tetrâmeros hidroxilados (1F e 1FW), como foi comprovado pelas micrografias do MEV.

5.2. Análise da formação do compósito PU-escama da pinha

5.2.1. Modificação da escama da pinha

Para a modificação química foi usado o reagente 2,4 – diisocianato de tolueno (TDI)⁴⁸. Os grupos isocianato quando interagem com os grupos hidroxilados da escama formam a ligação uretana (Figura 22), tornando a amostra mais hidrofóbica, pois há substituição dos grupos hidroxilados por outros menos polares, como o caso da uretana. A Figura 23 mostra os espectros de infravermelho da escama antes e após a modificação com o TDI.

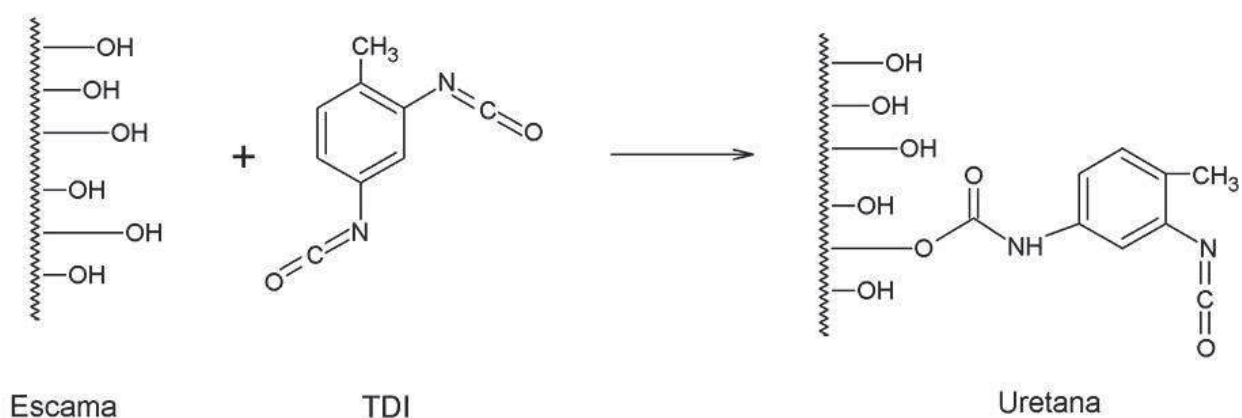


Figura 22. Representação da formação da ligação uretana entre a escama e o TDI

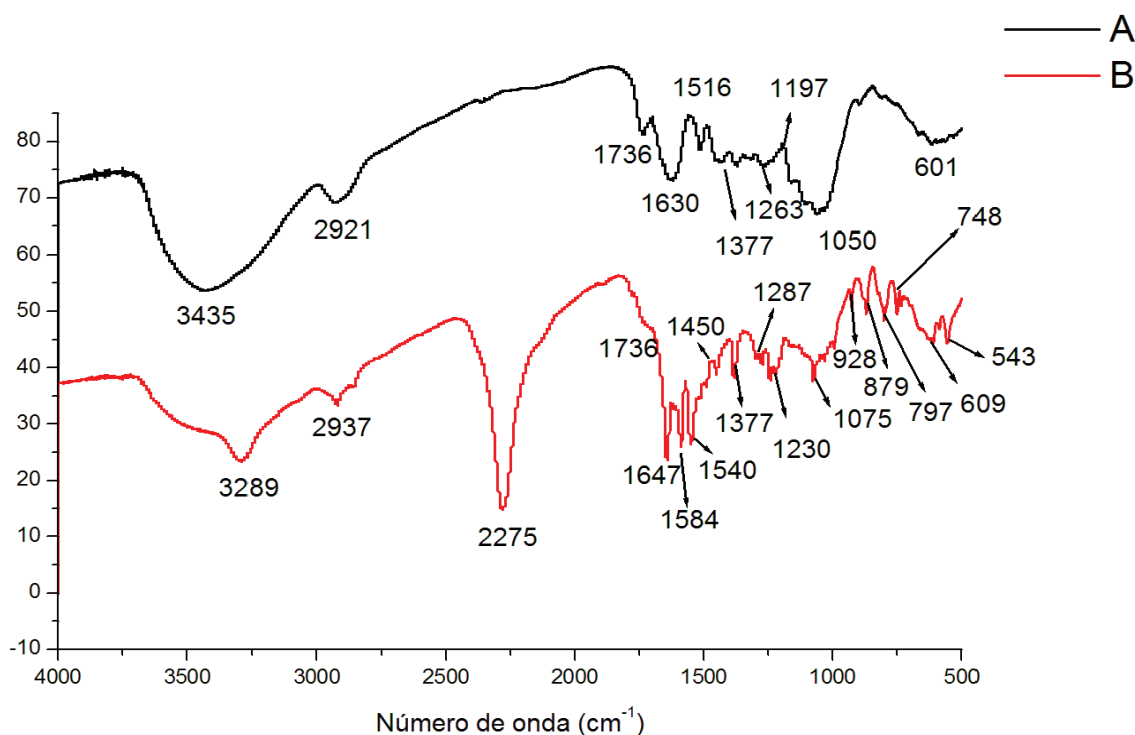


Figura 23. Espectros de infravermelho da escama (A) *in natura* e (B) após a modificação com TDI

No espectro (A), referente à escama *in natura*, a banda observada em 3435 cm^{-1} refere-se ao estiramento O-H, presente na celulose (a qual apresenta 3 desses grupos a cada monômero), lignina e hemicelulose. O sinal em 1736 cm^{-1} deve-se à vibração C=O dos grupos carbonila de ácidos carboxílicos, aldeídos ou estéres, também encontrados na lignina e na hemicelulose. Em 1630 cm^{-1} é o estiramento C=C de anéis aromáticos e em 1516 cm^{-1} de anéis fenólicos. As bandas encontradas em 2921 e 1377 cm^{-1} refere-se

aos estiramentos assimétricos C-H, sendo que a primeira é de CH₂ e a segunda, CH₃. Em 1050 cm⁻¹ encontra-se a banda referente ao estiramento C-O-C da glicose⁶³⁻⁶⁵.

No espectro (B) observa-se que há o surgimento da banda em 3289 cm⁻¹ indicando a formação da ligação N-H, bem como em 1540 cm⁻¹ refere-se ao estiramento C-N, evidenciando que a ligação uretana é formada (NH-CO-O). Nota-se também que ainda está presente o estiramento da ligação O-H, sobreposta ao estiramento N-H. Outra banda característica é a encontrada em 2275 cm⁻¹, a qual indica o estiramento da ligação N-C=O livre. Na região de 1075 cm⁻¹ observa-se o pico referente à ligação C-O-C da celulose e em 1647 cm⁻¹ de C=O conjugada⁶⁶⁻⁶⁸.

Ainda para confirmar a hidrofobicidade da escama, essa foi imersa em uma mistura de água e hexano, antes e depois do tratamento químico. O resultado está mostrado na Figura 24.

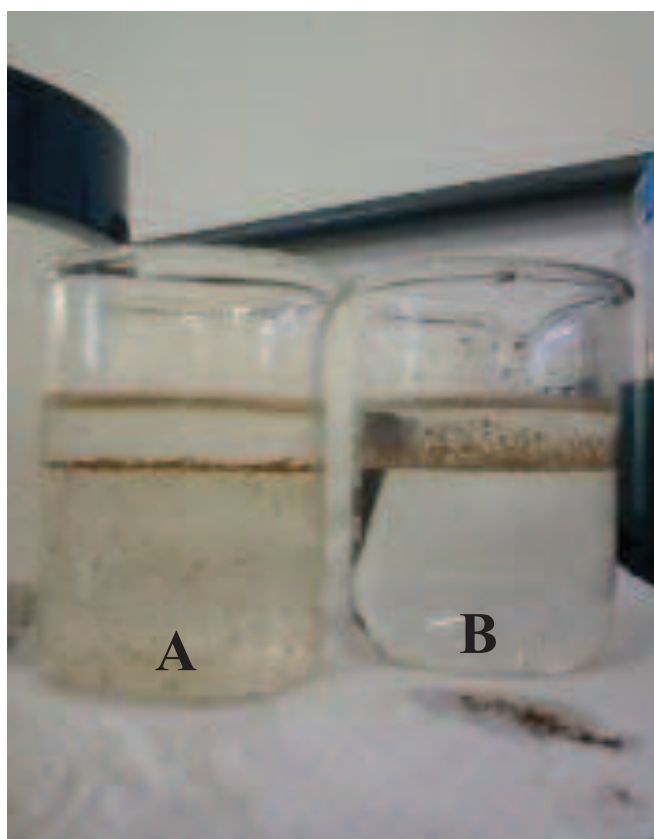


Figura 24. Visualização da imersão na mistura heterogênea água/hexano da (a) escama sem tratamento e (b) escama após o tratamento

Percebe-se que sem o tratamento químico a escama é totalmente hidrofílica, pois está dispersa uniformemente na parte aquosa da mistura enquanto que na amostra que

sofreu o tratamento com TDI ficou suspensa na parte do hexano, confirmando que a escama da pinha tornou-se hidrofóbica após a modificação química.

5.2.2. Formação do PU-escama

Os primeiros estudos para a formação do compósito mostraram uma falha na secagem que vinha sendo realizada, pois a maioria dos artigos cita que essa era feita em temperatura e atmosfera ambientes por 24 h^{4,69}. No entanto, conduzindo-a nessas condições foram observadas inúmeras bolhas, conforme mostra a Figura 25.

Conforme mostra a Figura 25, as bolhas estavam dispersas de forma aleatória em todo o material e com diversos tamanhos. Provavelmente, a formação dessas se deve ao fato de que conforme o material vai secando a tensão superficial desse se eleva e, com isso, o solvente que está no interior do compósito não consegue escapar e ocasiona a formação das bolhas.

Diante disso, foram realizados vários testes de como proceder a etapa de secagem do material e verificou-se que em atmosfera de nitrogênio as bolhas não se formavam. Após determinado o gás utilizado para a secagem, realizou-se um estudo do tempo necessário para que a aparência do compósito fosse mais lisa e homogênea, como mostrado na Figura 26.

Primeiramente, a secagem do material em atmosfera de N₂ foi conduzida por 24h, na qual, após a retirada dessa, houve ainda a formação de algumas bolhas (Figura 26A), indicando que o material não estava totalmente seco. Com esse resultado, evidenciou-se a necessidade de se realizar o procedimento por mais tempo, no caso, 48h (Figura 26B). Assim, não houve a formação de bolhas, mesmo após a retirada da atmosfera inerte.

Existem algumas possibilidades para o fato de que em atmosfera de nitrogênio não houvesse a formação de bolhas: (1) o oxigênio ou a umidade do ar estaria reagindo com algum composto na superfície do compósito, formando compostos gasosos; (2) o gás inerte diminui a tensão superficial do material e o solvente consegue escapar mais facilmente; e (3) o nitrogênio injetado funciona como gás de arraste, facilitando a eliminação do solvente e secando o material.

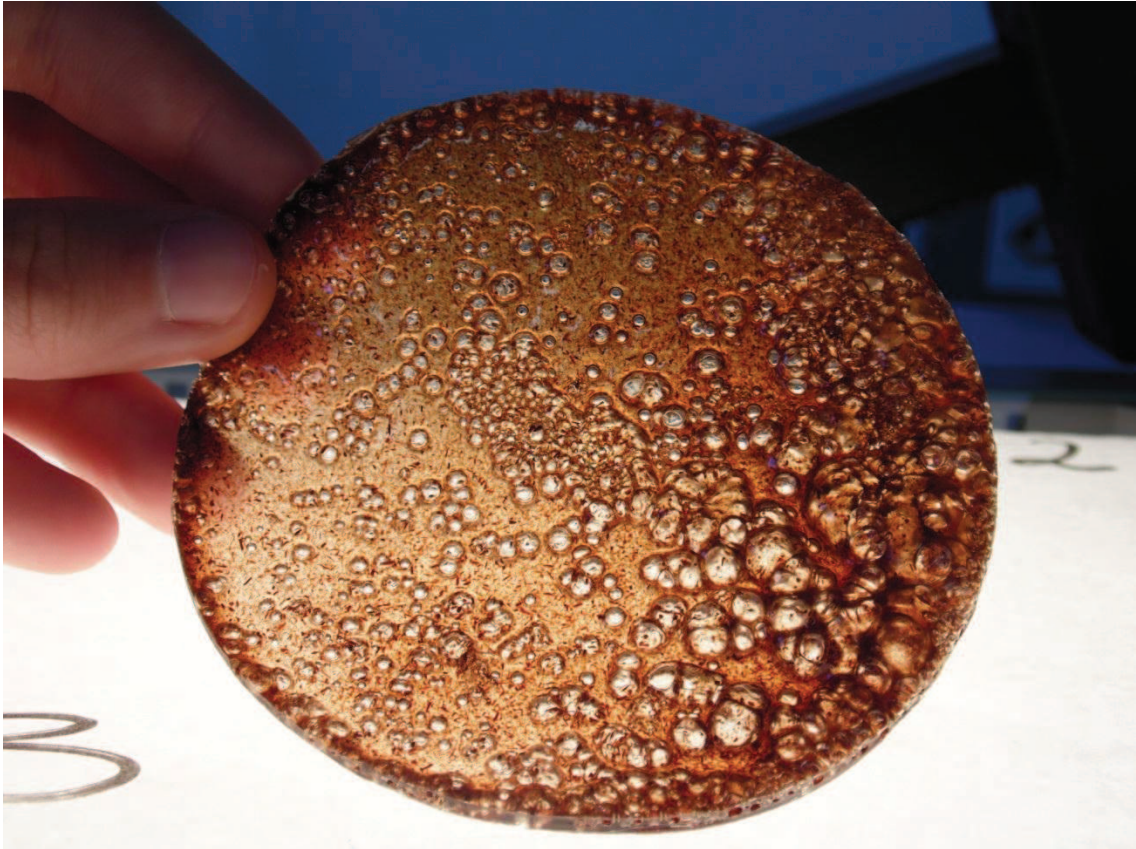


Figura 25. Aparências dos compósitos quando secos em temperatura e atmosfera ambiente.

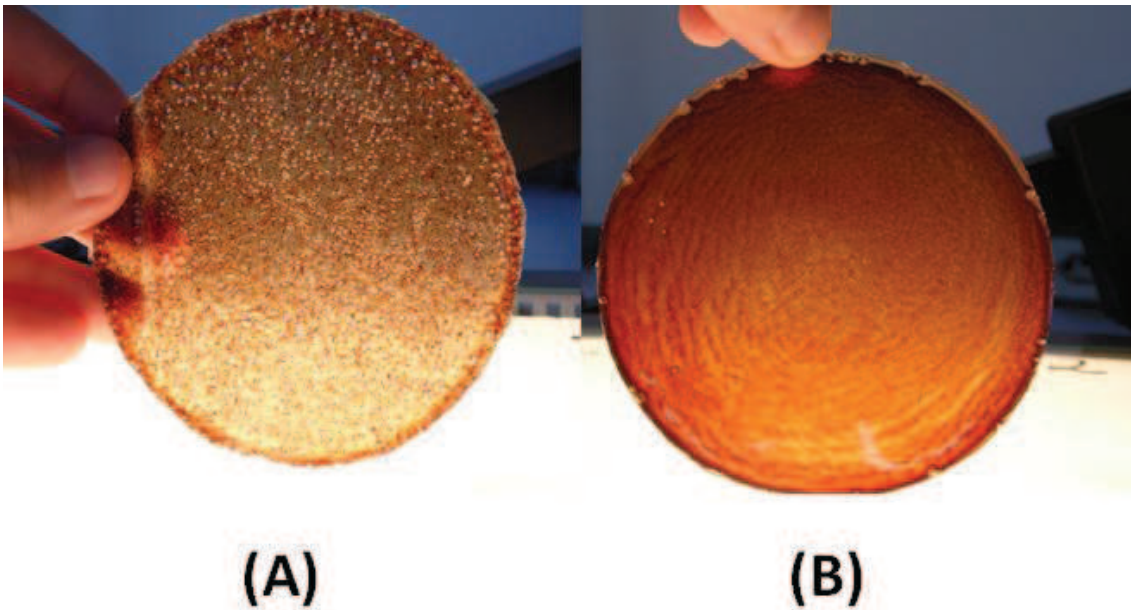


Figura 26. Aparência dos compósitos: (a) 24h e (b) 48h de secagem em atmosfera de N_2 .

Porém, para afirmar qual das opções é verdadeira necessita-se de um estudo mais aprofundado sobre a interface do material e do gás injetado para a secagem.

5.2.3. Análise Estatística

Após a eliminação das bolhas no material, foram realizados experimentos para a análise estatística da formação dos compósitos. Foi avaliada a quantidade de escama da pinha, juntamente com o tempo de reação da modificação dessa, por um planejamento fatorial 2^2 . Os resultados estão expostos na Tabela 7 e na Tabela 8 estão apresentados os efeitos calculados.

A resposta escolhida para a avaliação do planejamento fatorial foi a área sob a curva de Tensão *versus* Deformação Específica, mostrada na Figura 32, pois nela são avaliadas simultaneamente a elasticidade e a resistência à tração do material.

Tabela 7. Resultados do planejamento fatorial 2² para a formação do compósito

Ensaio	Tempo de reação (h)	Quantidade de escama (%)	Área** ± desvio padrão*
1	- (2,0)	- (5,0)	120,54 ± 8,43
2	+ (4,0)	- (5,0)	104,62 ± 0,54
3	- (2,0)	+ (15,0)	17,90 ± 9,96
4	+ (4,0)	+ (15,0)	119,73 ± 8,47

*Desvios-padrão calculados a partir da preparação de duas amostras de compósitos usados no planejamento fatorial;

** As áreas foram obtidas a partir das curvas de Tensão x Deformação específica para cada ensaio do planejamento fatorial

A análise do erro padrão e dos intervalos de confiança a 95% demonstraram que todos os efeitos do planejamento fatorial são significativos (Tabela 8, Figura 27), sendo que para a formação dos compósitos o efeito da interação entre a quantidade de escama e o tempo de reação foi o mais significativo, com um valor absoluto de 10 vezes maior do que o erro padrão (Figura 27). O efeito da quantidade de escama (2) e do tempo de reação (1) por sua vez, possui um valor absoluto aproximadamente 8 vezes maior que o erro padrão (Figura 27).

Tabela 8. Efeitos médios calculados e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2²

Efeitos	Estimativa ± erro padrão*
Média Global	75,81 ± 2,77
Efeitos Principais:	
Tempo (h) (1)	42,95 ± 5,54
Quantidade de escama (%) (2)	-43,76 ± 5,54
Efeito de Interação de Dois Fatores:	
(1) x (2)	58,88 ± 5,54

* o erro padrão foi calculado a partir dos desvios padrão apresentados na Tabela 7

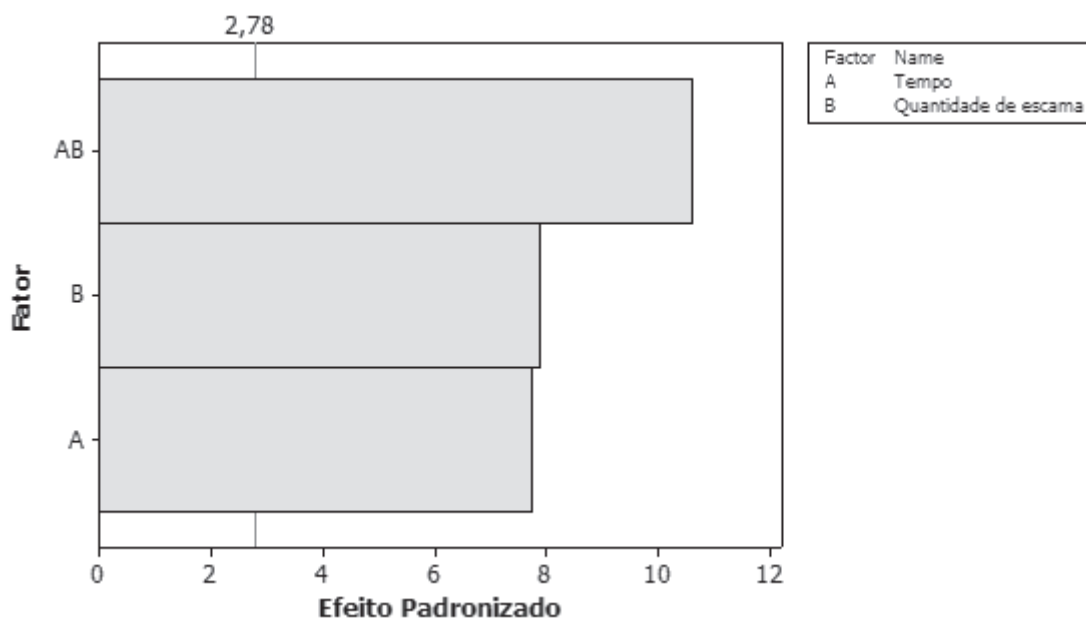


Figura 27. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial no nível de 95% de confiança.

O efeito positivo do tempo de reação da escama da pinha para a formação dos compósitos (Figura 28) resulta em um aumento de 42,95% na elasticidade juntamente com a resistência do material, quando se tem um tempo de reação superior. Isso porque necessita-se que toda a carga utilizada seja modificada, ou seja, torne-se mais hidrofóbica. Assim, quando se permite maior tempo de reação entre a escama e o TDI, tem-se que toda ou a maior parte da carga de reforço possua essa característica e, dessa forma permite-se uma interação maior com a matriz e conseguem-se propriedades mecânicas mais elevadas.

O efeito negativo da quantidade de escama da pinha utilizada na formação dos compósitos (Figura 28) acarretou em uma diminuição de 43,76% nas propriedades mecânicas finais. Para explicar esse fato, deve-se primeiramente analisar a Figura 32 a respeito das amostras 1 e 3. É visto que o valor da amostra 3 cai drasticamente no valor da tensão em comparação com a amostra 1, isso porque na terceira amostra não houve uma interação significativa entre a matriz e a carga, ou seja, a maior parte da escama não foi modificada, resultando nesse decréscimo elevado nas propriedades mecânicas do material. Por apresentar uma diferença tão expressiva entre essas duas amostras é que essa análise traz um efeito negativo para o aumento na quantidade de carga, mostrando que para avaliar esse sistema deve-se estudar as variáveis simultaneamente e não em separado.

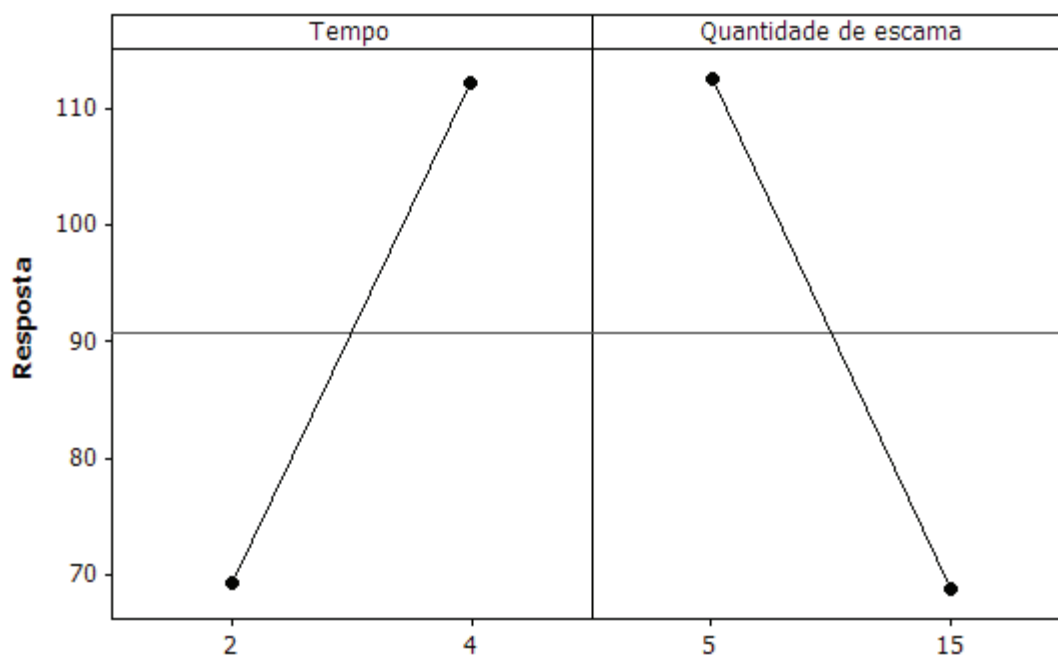


Figura 28. Diagrama para interpretação dos efeitos do planejamento fatorial 2^2 para a formação do compósito PU-escama.

Dessa maneira, percebe-se que para usar uma maior quantidade de carga de reforço nos compósitos, necessita-se elevar o tempo de reação de modificação da mesma, para que assim toda carga utilizada tenha se tornado hidrofóbica, permitindo maior interação com a matriz e, dessa forma, o produto final obtenha características mecânicas melhores.

Como visto na Figura 27, os fatores principais não podem ser analisados separadamente, já que o efeito mais significativo observado foi o da interação entre as variáveis estudadas, ou seja, os efeitos principais dependem fortemente dos níveis uns dos outros. Esse efeito de interação pode ser mais facilmente explicado pelas linhas ilustradas na Figura 29.

As propriedades mecânicas dos compósitos elevam-se muito quando há um aumento no tempo de reação de 2 para 4 h (de 17,90% para 119,73%) quando se tem uma maior quantidade de carga presente no compósito. Esse efeito tão pronunciado já não é visto quando se utiliza menos carga. Isso evidencia, novamente, a importância de não se analisar os efeitos em separado.

Esses resultados indicam que para a produção de compósitos com boas propriedades mecânicas é preciso ter um balanço confiável entre o tempo de reação e a quantidade de carga utilizada, sendo que para 2 h de reação o limite de carga é de 5% e para 4 h, 15%.

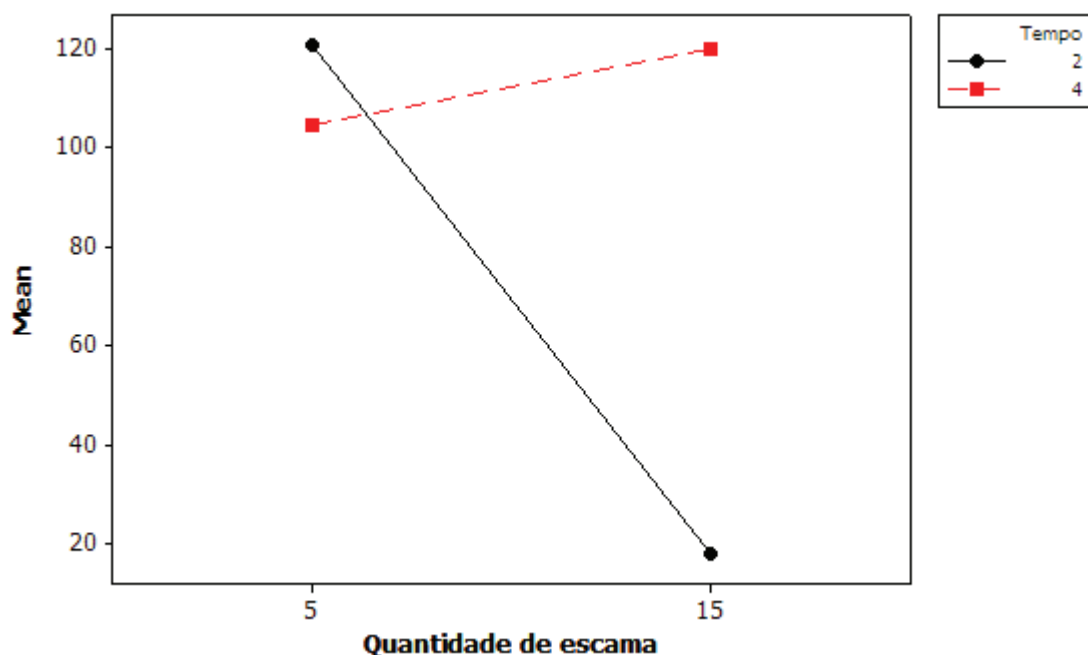


Figura 29. Gráfico do efeito de interação entre o tempo e a quantidade de escama para o planejamento fatorial 2^2 da formação do compósito PU-escama.

5.2.4. Análise mecânica do PU-escama

A Figura 30 mostra a aparência visual dos 4 compósitos obtidos no planejamento fatorial após a reação e secagem dos mesmos. Todos os compósitos foram cortados por meio de um molde (Figura 31a) originando os materiais em forma de gravata (Figura 31b) para a realização dos ensaios mecânicos.

Pela Figura 30 observa-se que o tempo de reação é significativo nas amostras, já que a 2 e a 4 apresentam maior homogeneidade na distribuição das escamas que os ensaios 1 e 3, pois esses possuem alguns grupos de cargas aglomeradas, possivelmente por apresentarem um tempo de reação menor, assim, a escama não foi totalmente modificada pelo TDI.

Nota-se ainda, que no experimento 3 as aglomerações estão em maior proporção que a amostra 1, pois como possui mais escama há uma certa quantidade de carga que não foi modificada, evidenciando que para os ensaios com maior quantidade de carga há a necessidade que a reação se processe por um período de tempo maior.

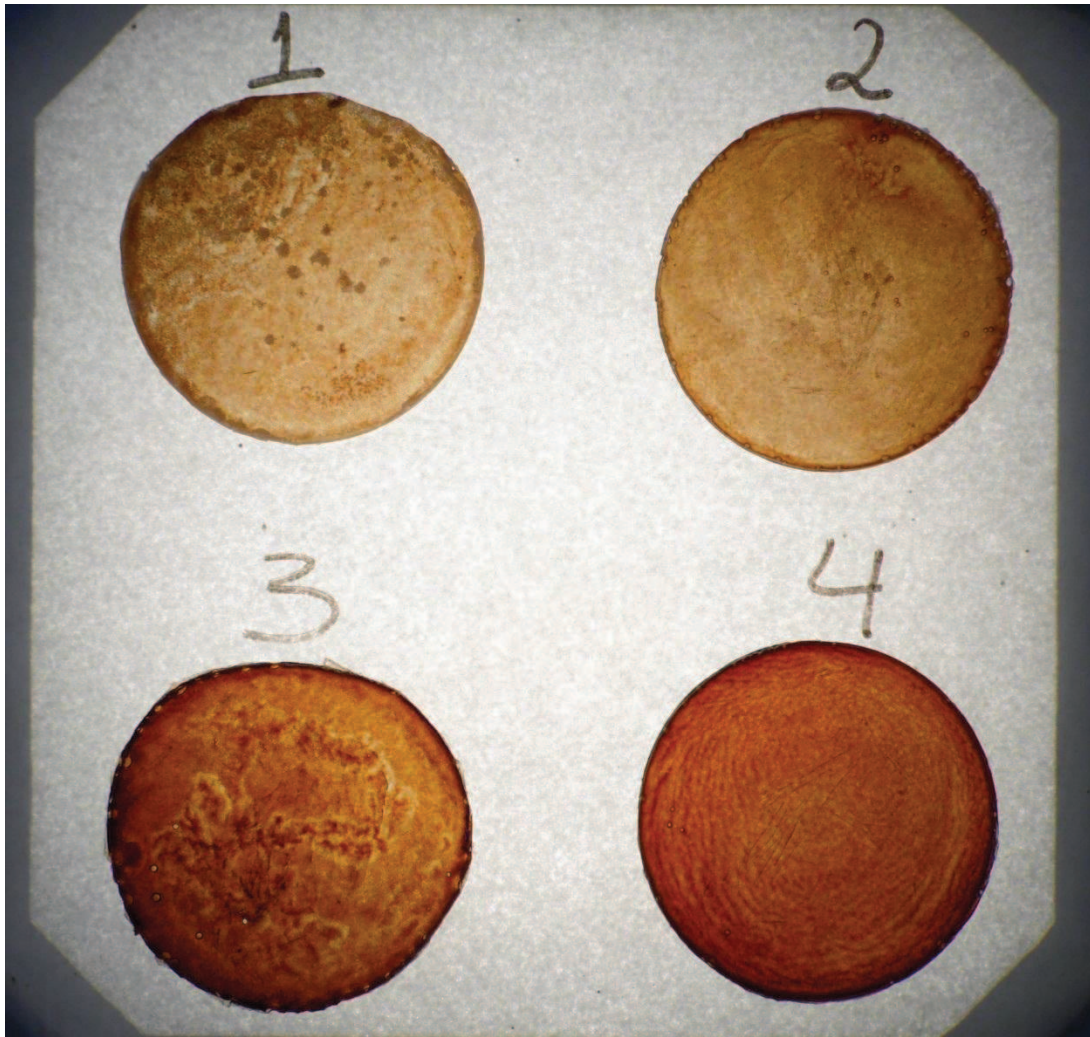


Figura 30. Aparência dos compósitos após a secagem

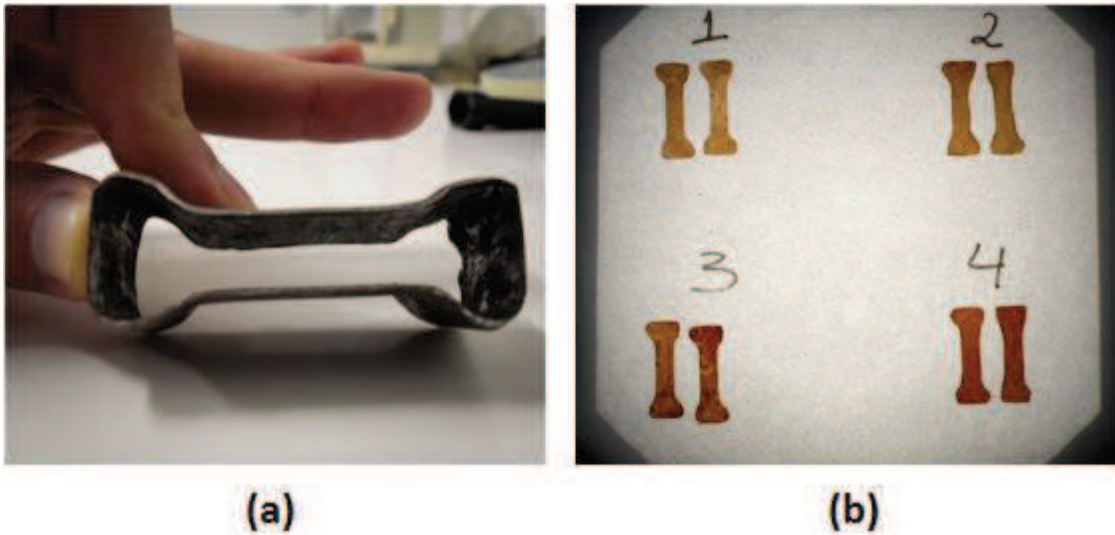


Figura 31. Representação do (a) molde usado para cortar os compósitos e (b) dos compósitos após o corte em formato de gravata

A Figura 32 ilustra o comportamento dos compósitos no ensaio de tração. Observa-se que as amostras possuem um comportamento de material dúctil, já que os compósitos ficaram com comprimento superior ao comprimento inicial, após os ensaios de tração.

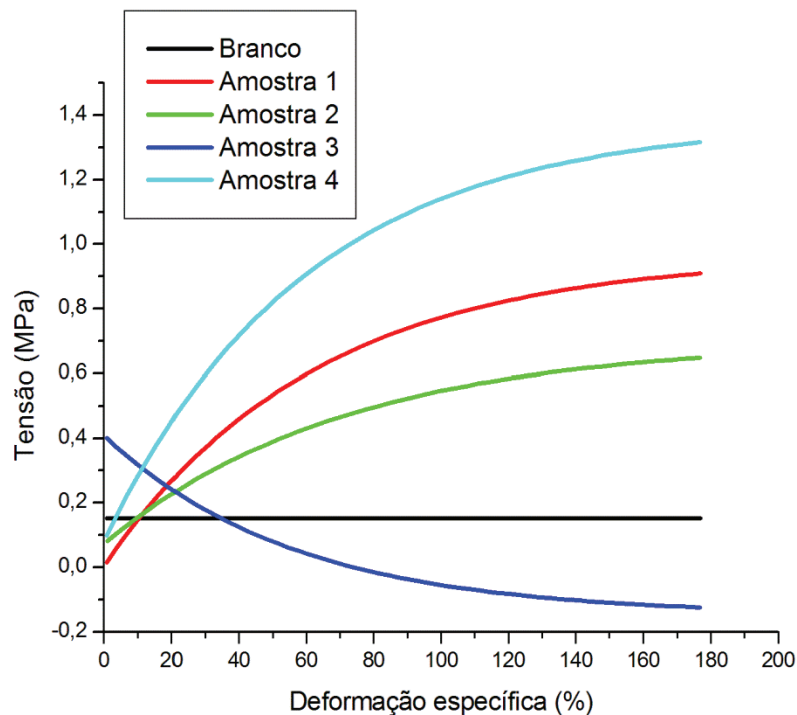


Figura 32. Curvas Tensão – Deformação para os PU-escama da pinha

Pela Figura 32 observa-se que as amostras 1, 2 e 4 apresentam maior resistência a tração que o branco, confirmando que se trata de compósitos, já que as propriedades finais dos ensaios que contêm as cargas são diferentes da amostra em branco.

A maior resistência se deve ao fato da interação eficiente entre as cadeias de uretana, formadas entre as escamas e o TDI (Figura 22), proporcionando um entrelaçamento mais efetivo dessas ligações, ocasionando o aumento na resistência física do material.

Observando as amostras, nota-se que quanto mais escama é adicionada maior será a resistência (amostra 4), porém necessita-se do tempo de reação adequado, ou seja, quanto maior a quantidade de escama maior o tempo para modificá-la.

As amostras 1 e 2 apresentam menor resistência que a amostra 4, provavelmente, pelo fato de que a quantidade de escama adicionada foi menor que o limite da reação do TDI com os grupos hidroxila, ocasionando um excesso de reagente e dificultando a interação entre as cadeias de uretana, diminuindo, assim, a resistência dos materiais.

Percebe-se, ainda, que a amostra 1 apresenta maior resistência que a 2, mesmo com a modificação ocorrendo em menor tempo. Provavelmente, esteja ocorrendo um controle cinético da reação, ou seja, em um curto intervalo de tempo o TDI reage com a escama e à medida que o tempo de reação vai passando, os grupos isocianato vão se desligando (reação inversa) até atingir o equilíbrio.

Na amostra 3, o tempo de reação para a quantidade de escama adicionada não foi suficiente para modificá-la; dessa forma, o material pode apresentar tanto um pouco de escama hidrofílica quanto excesso de TDI, prejudicando ainda mais a interação entre as cadeias formadas de uretana e conseqüentemente há um decaimento na resistência do compósito.

Cabe ressaltar, ainda, que todas as amostras não foram rompidas após 50 mm de deformação (Figura 33a), o qual é o limite de acordo com a norma utilizada. Foi realizado um ensaio com 200 mm de deformação para analisar o rompimento e ainda assim as amostras não chegaram a se romper (Figura 33b), mostrando que os compósitos são fisicamente, resistentes.

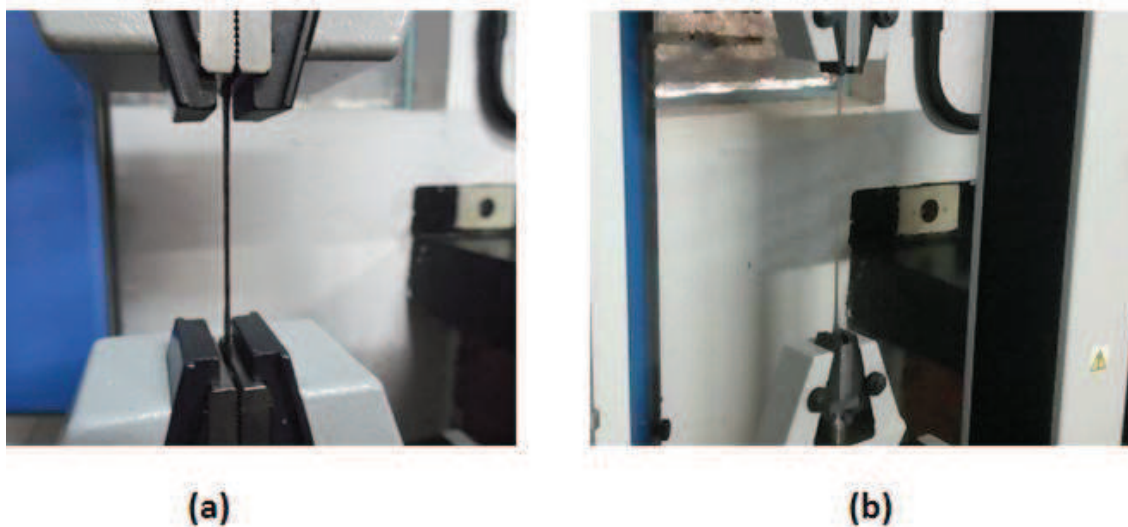


Figura 33. Imagem do compósito durante o ensaio de tração em : (a) 50 mm e (b) 200 mm de deformação

Através das curvas Tensão \times Deformação Específica mostradas na Figura 32 foi calculado o Módulo Young, ou seja, a rigidez dos materiais. A Tabela 9 ilustra este comportamento.

Tabela 9. Valores do Módulo Young para os compósitos

Amostras	Módulo Young (MPa)
1	66,26
2	51,66
3	32,33
4	295,51

A Tabela 9 evidencia o que já foi dito acima: que o compósito mais rígido é da amostra 4, na qual foram realizadas 4h de reação com 15% de escama. Enquanto que a que possui menor rigidez é a amostra 3, já que não houve tempo suficiente para modificar toda a escama de pinha adicionada, assim prejudicando as propriedades mecânicas do material.

Os resultados das propriedades mecânicas estão de acordo com a análise estatística, já que a interação dos fatores é de fundamental importância.

5.2.5. Análise das curvas DSC/TG

A Figura 34 apresenta as curvas de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) para os 4 compósitos e para a amostra sem a escama, chamada de branco (na qual é adicionado todos os materiais com exceção da escama da pinha). Em todas as curvas DSC é possível verificar um evento em, aproximadamente, 245°C, o qual é atribuído à degradação da ligação uretana^{4,17,70}. Na amostra “branco”, esse evento também aparece, pois essa ligação é formada a partir da ligação entre os oligômeros e o TDI adicionados. Outro evento é encontrado em, aproximadamente, 360°C, referente aos segmentos flexíveis dos polióis^{4,17,70}, os quais determinam o comportamento dos poliuretanos em temperaturas mais baixas, como flexibilidade e resistência química, enquanto que os segmentos rígidos determinam o comportamento em altas temperaturas, sendo que os componentes que influenciam na formação dos segmentos rígidos são o extensor de cadeia e o isocianato utilizado.

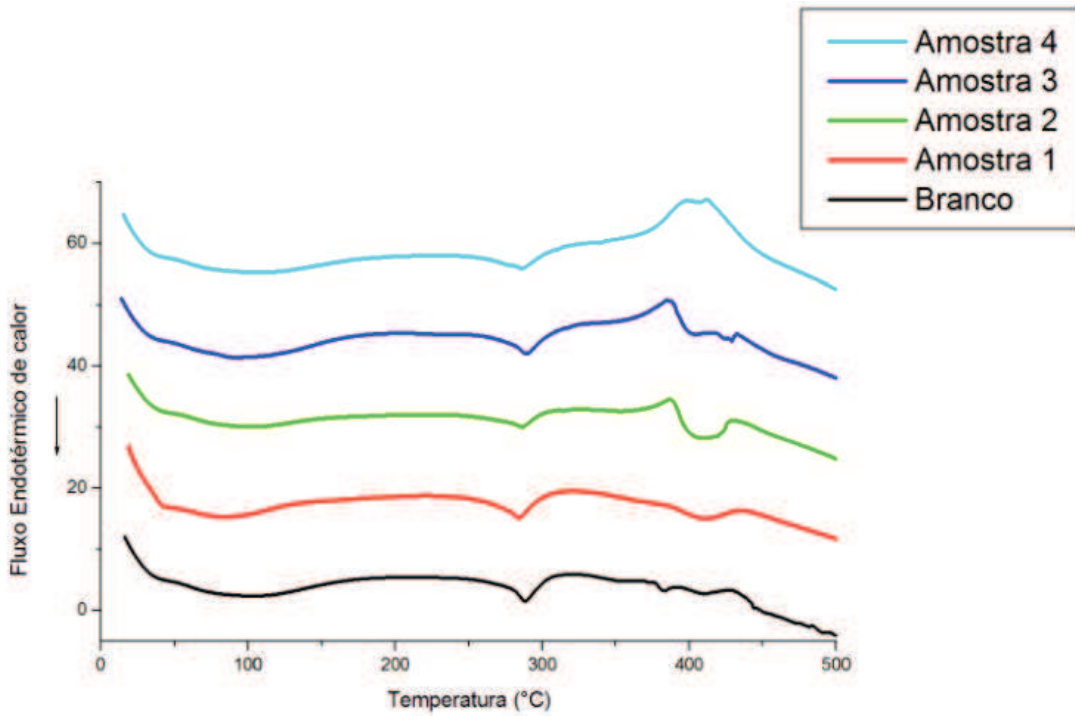


Figura 34. Curvas DSC para os compósitos e para a amostra do branco

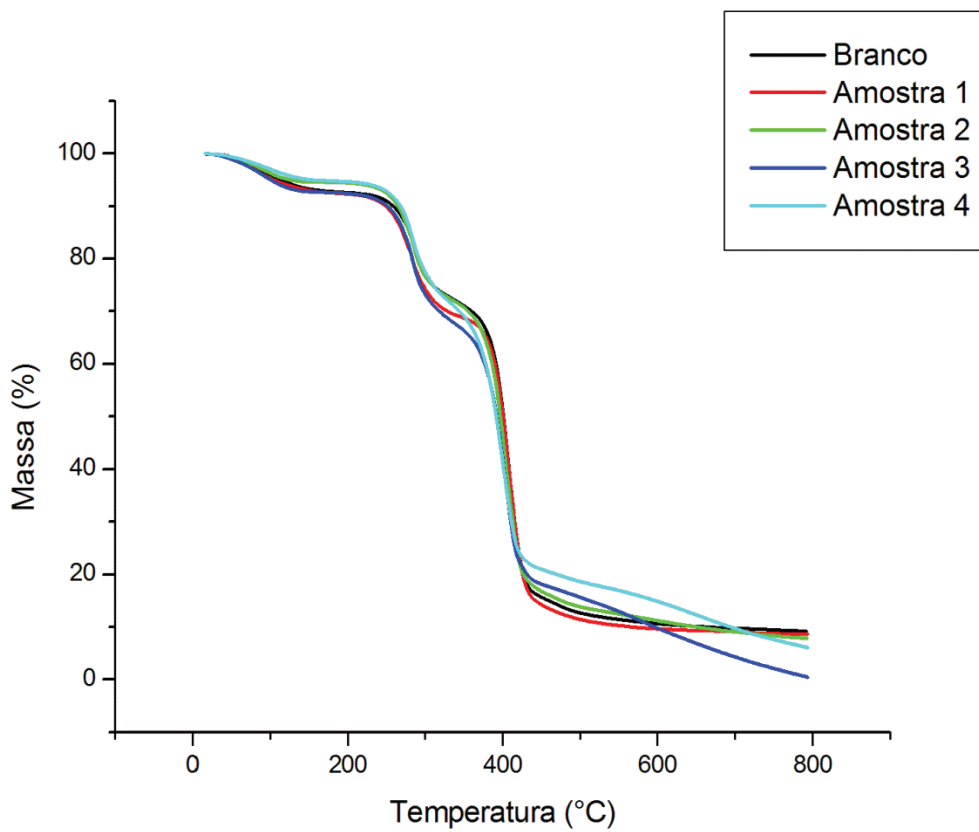


Figura 35. Curvas TG para os compósitos e a amostra em branco

A Figura 35 mostra que todos os compósitos possuem estabilidade térmica de até, aproximadamente, 245°C, onde começa a decomposição das amostras pela perda da ligação uretana. Nesse primeiro estágio, houve uma diminuição de massa de até 20,58% para a amostra 3 e de no mínimo, 17,65% para a amostra 2. No segundo estágio, provocado pela decomposição dos segmentos de polióis flexíveis, entre 361- 441°C, há uma perda mais significativa de massa de, no máximo, 53,90% para a amostra 1.

Os valores da temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$), temperatura inicial (T_0) e porcentagem de massa perdida (% massa) para todas as amostras estão dispostos na Tabela 10.

Observando os valores da Tabela 10 para os dois eventos, percebe-se que em todas as amostras que continham escama a $T_{m\acute{a}x}$ é maior que para a amostra em branco, indicando uma estabilidade maior do material após a adição das cargas de reforço.

Tabela 10. Valores para as T_0 , $T_{m\acute{a}x}$ e porcentagem de massa perdida para os compósitos

Amostra	1° Evento		2° Evento	
	($T_0 - T_{m\acute{a}x}$)°C	(% massa)	($T_0 - T_{m\acute{a}x}$)°C	(% massa)
Branco	245 – 302	16,15	360 – 435	53,41
1	245 – 318	19,31	361 – 441	53,90
2	240 – 307	17,65	361 – 438	50,32
3	241 – 308	20,58	359 – 438	46,40
4	245 – 314	19,57	348 – 438	47,26

6. CONCLUSÃO

A análise estatística da reciclagem química do PET via glicólise, através de um planejamento fatorial 2^2 , mostrou que a temperatura da reação e a presença de água no meio reacional influenciam no processo de despolimerização. A porcentagem de conversão do PET foi maior a 170°C e sem a presença de água. Ambos os efeitos são significativos para a glicólise do PET (a 95% de confiança), sendo que a temperatura tem maior importância que o teor de água adicionada, visto que apresenta um resultado mais pronunciado na % de despolimerização. O efeito de interação entre a temperatura e a presença de água no meio reacional é significativo, porém menor que os fatores principais.

Por meio da CLAE foram analisados os produtos da glicólise do PET. A 150 °C todos os cromatogramas mostraram a formação de oligômeros com massas molares homogêneas entre os ensaios, enquanto a 170° aparecem oligômeros com uma distribuição de massa molar mais heterogênea. Também foram identificados picos referentes ao monômero BHET e seu dímero. Nas amostras com presença de água (1FW e 2FW) foi verificada a formação de ácido tereftálico (TPA), possivelmente gerado pela hidrólise do BHET. As micrografias de MEV e os espectros de FTIR mostraram que o primeiro sólido obtido (1F e 1FW) contém mais impurezas em relação ao segundo (2F e 2FW), como também apresenta massa molecular média mais elevada, sendo assim um material mais agregado.

A amostra 2FW a 170°C foi a escolhida para ser usada nos estudos de formação de compósitos por apresentar uma elevada porcentagem de despolimerização (73%) e por conter grupos de tetrâmeros hidroxilados, sendo esses uma fonte adicional de polioli para a formação da ligação uretana. Além de apresentar uma elevada pureza em comparação com os primeiros filtrados.

Em relação à formação dos compósitos, comprovou-se que a secagem realizada em atmosfera de N_2 , com duração de 48h, é a melhor maneira de se proceder, já que assim não houve a formação de bolhas na superfície dos materiais.

A análise estatística da formação dos compósitos evidenciou-se que não se deve analisar os fatores de tempo e quantidade de carga em separado, pois a interação dessas variáveis foi o efeito mais significativo no planejamento fatorial. Percebeu-se, ainda, que quanto mais escama é adicionada no compósito maior será o período de tempo

necessário para que aconteça a modificação da carga, sendo que a carga limite para 2h de reação é de 5%, para 4h, 15%.

O compósito com as melhores propriedades mecânicas foi a amostra 4, a qual contém 15% de reforço, com 4 h de duração para a reação de modificação da escama. Esse ensaio alcançou um valor de resistência e elasticidade de 295,51 MPa, enquanto que a amostra 3 (15% de escama e 2 h de reação) acarretou somente um valor de 32,33 MPa para as propriedades mecânicas finais, evidenciando, mais uma vez, que as variáveis são dependentes umas das outras, bem como que quanto mais carga é adicionado maior será o tempo de reação requerido para que se modifique todo o reforço.

Na análise mecânica, evidencia-se que o material com reforço apresenta propriedades finais diferentes daquelas do material em branco, podendo, assim, ser chamado de compósito.

De acordo com as análises dos espectros de FTIR e as curvas de termografia e DSC, evidencia-se a formação da ligação uretana, comprovando que a matriz poliuretana é formada. Ainda, a partir da análise termogravimétrica, constata-se que os compósitos são estáveis termicamente até, aproximadamente, 245°C, quando acontece a degradação da ligação uretana e em, aproximadamente 350°C degradam-se os segmentos flexíveis do material.

Por fim, evidencia-se que os oligômeros provindos da reciclagem química do PET via glicólise são bons extensores de cadeia para formação da poliuretana e ainda que as técnicas usadas para a formação dos compósitos são eficientes, como vista pelas análises do material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Callister, W. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. (LTC: Rio de Janeiro, 1991).
2. ABRELPE Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. 2012 (2012).at <www.abrelpe.org.br>
3. ABIPET Associação Brasileira da Indústria do PET. Disponível em: <www.abipet.org.br/index.html>. Acesso em 26 de jul.2012. (2012).at <www.abipet.org.br/index.html>
4. Fornasieri, M. *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane composites of wood waste and polyols from chemically recycled pet. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **42**, 189–195 (2011).
5. Bledzki, A. K. & Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* **24**, 221–274 (1999).
6. Wang, Z., Wang, E., Zhang, S., Wang, Z. & Ren, Y. Effects of cross-linking on mechanical and physical properties of agricultural residues/recycled thermoplastics composites. *Industrial Crops and Products* **29**, 133–138 (2009).
7. Ashori, A. & Nourbakhsh, A. Characteristics of wood-fiber plastic composites made of recycled materials. *Waste management (New York, N.Y.)* **29**, 1291–5 (2009).
8. Chou, T. W., Kelly, A. & Okurat, A. composites. *Composites* **16**, 187–206 (1985).
9. MATTHEWS, F. L. & RAWLINGS, R. D. *Composite materials: Engineering and science*. 480 (CRC Press: Boca Raton, 1999).
10. Thoppul, S. D., Finegan, J. & Gibson, R. F. Mechanics of mechanically fastened joints in polymer–matrix composite structures – A review. *Composites Science and Technology* **69**, 301–329 (2009).
11. Cantwell, W.J., Morton, J. The impact resistance of composite materials---a review. *Composites* **22**, 347–362 (1991).
12. Kim, H.-S., Kim, S., Kim, H.-J. & Yang, H.-S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta* **451**, 181–188 (2006).

13. Gurram, S. Application of Biorenewable Fibers in Composites. *ASAE/CSAE North Central Intersectional Conference* (2002).
14. Hillig, E. Viabilidade técnica de produção de compósitos de polietileno (HDPE) reforçados com resíduos de madeira e derivados das indústrias moveleiras. 193 (2006).
15. Zhang, H. *et al.* Development of polyurethane elastomer composite materials by addition of milled fiberglass with coupling agent. *Materials Letters* **61**, 1358–1362 (2007).
16. Rozman, H. D., Yeo, Y. S., Tay, G. S. & Abubakar, A. The mechanical and physical properties of polyurethane composites based on rice husk and polyethylene glycol. *Polymer Testing* **22**, 617–623 (2003).
17. Fabiyi, J. S. & McDonald, A. G. Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **41**, 1434–1440 (2010).
18. Gorni, A. A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. (2012).at <http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html>
19. Brown, T. L. *Química a Ciência Central*. (Pearson-Prentice Hall: São Paulo, 2005).
20. Paoli, M. de Plásticos inteligentes. *Química Nova na Escola* **2**, 9–12 (2001).
21. WAN, E., GALEMBECK, E. & GALEMBECK, F. Polímeros Sintéticos. *Química Nova na Escola* **2**, 5–8 (2001).
22. VAN KREVELEN, D. W. & NIJENHUIS, K. T. *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. (Elsevier Science: Oxford, 2009).
23. AKCELRUD, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. (Manole: Barueri, 2007).
24. Almeida, P. M. M. C. & Magalhães, V. H. S. Polímeros. (2004).
25. Van der Vegt, A. K. *From plastics to polymers*. (VSSD: Delft, 2002).
26. Viana, M. E., Riul, A., Carvalho, G. M., Rubira, A. F. & Muniz, E. C. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction. *Chemical Engineering Journal* **173**, 210–219 (2011).
27. DICKNEIDER, T. A. A tecnologia da Dupont para regeneração de Poliésteres. (2012).at <http://academic.scranton.edu/faculty/cannm1/industrialchemistry/industrialchemistry/mistrym_oduleport.html>

28. MILLER, M. A reciclagem do plástico. (2012).at
<<http://www.unicamp.br/fea/ortega/temas530/mariana.htm>>
29. Awaja, F. & Pavel, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal* **41**, 1453–1477 (2005).
30. Dias, M. L., Alexandre, P. & Silva, F. Extensão de Cadeia em Poli (Naftalato de Etileno) pelo Fosfito de Trifenila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **11**, 102–108 (2001).
31. Mancini, S. D. & Politécnico, I. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de Embalagens. **14**, 69–73 (2004).
32. Assis, R. Adesivos poliuretânicos derivados de PET reciclado: síntese, caracterização e aplicação. 79 (2004).
33. Souza, L. Di, Torres, M. C. M. & Filho, A. C. R. Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) - PET : Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **18**, 334–341 (2008).
34. Paszun, D. & Spychaj, T. Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate). *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, 1373–1383 (1997).
35. Rozendo, A. D. R. RECICLAGEM QUÍMICA DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) PÓS-CONSUMO POR AMINÓLISE E APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE POLI (ÉSTER-AMIDA). (2011).
36. Yoshioka, T., Sato, T. & Okuwaki, A. Hidrolysis of waste PET by sulfuric-acid at 150-degrees-C for a chemical recycling. *Journal of Applied Polymer Science* **52**, 1353 (1994).
37. ANGELI, A. & STAPE, L. Araucaria Angustifolia (Araucaria). (2012).at
<<http://www.ipecf.br/identificacao/araucaria.angustifolia.asp>>
38. Araucária angustifolia: a árvore do pinhão. (2012).at
<<http://www.jardimdeflores.com.br/floresefolhas/A20pinhao.htm>>
39. Santos, F. A. Uso das escamas da pinha da Araucaria angustifolia para biosorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia. 146 (2007).
40. Santos, F. A. Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biosorção de cromo e ferro com escamas de pinha da Araucaria angustifolia. *Revista escola de minas* **64**, (2011).
41. Klock, U., Muniz, G. I. B., Hernandez, J. A. & Andrade, A. S. *Química da madeira*. 86 (Curitiba, 2005).
42. Maldas, D., Kokta, B. V., Raj, R. G. & Daneault, C. Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fibre—polystyrene composites by chemical treatment. *Polymer* **29**, 1255–1265 (1988).

43. Dominkovics, Z., Dányádi, L. & Pukánszky, B. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **38**, 1893–1901 (2007).
44. Colom, X., Carrasco, F., Pagès, P. & Cañavate, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. *Composites Science and Technology* **63**, 161–169 (2003).
45. Siqueira, J. L. D. & Filho, L. L. S. *Branqueamento de polpa Kraft de Eucalipto - O papel do peróxido de hidrogênio*. 1–18 (São Paulo,).
46. Singha, a. S. & Rana, R. K. Natural fiber reinforced polystyrene composites: Effect of fiber loading, fiber dimensions and surface modification on mechanical properties. *Materials & Design* **41**, 289–297 (2012).
47. Xie, Y., Hill, C. a. S., Xiao, Z., Militz, H. & Mai, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **41**, 806–819 (2010).
48. He, L., Li, X., Li, W., Yuan, J. & Zhou, H. A method for determining reactive hydroxyl groups in natural fibers: application to ramie fiber and its modification. *Carbohydrate research* **348**, 95–8 (2012).
49. Yuan, X., Jayaraman, K. & Bhattacharyya, D. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **35**, 1363–1374 (2004).
50. Krol, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science* **52**, 915–1015 (2007).
51. Costa, A. P. O. Preparação e Caracterização de Compósitos de Poliuretanas Elastoméricas Rígidas Obtidas a Partir de Fontes Renováveis. 133 (2007).
52. SILVA, S. A. M. Chapa de média densidade (MDF) fabricada com poliuretana mono-componente derivada de óleo de mamona – Caracterização por método destrutivo e por ultra-som. 234 (2003).
53. López-Fonseca, R., Duque-Ingunza, I., De Rivas, B., Flores-Giraldo, L. & Gutiérrez-Ortiz, J. I. Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate. *Chemical Engineering Journal* **168**, 312–320 (2011).
54. Chabert, M. *et al.* Formation of new alkyl functionalized poly(ethylene terephthalate) oligomers through exchange reactions with titanium alkoxides in melt conditions. *Polymer Degradation and Stability* **102**, 122–131 (2014).
55. Imran, M., Kim, B.-K., Han, M., Cho, B. G. & Kim, D. H. Sub- and supercritical glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) into the monomer bis(2-

- hydroxyethyl) terephthalate (BHET). *Polymer Degradation and Stability* **95**, 1686–1693 (2010).
56. Kao, C. Y., Cheng, W. H. & Wan, B. Z. Investigation of catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta* **292**, 95–104 (1997).
 57. Ghaemy, M. & Mossaddegh, K. Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability* **90**, 570–576 (2005).
 58. Castro, R. E. N. Reciclagem química de poli (Tereftalato de etileno), PET, pós-consumo utilizando etanol em condições supercríticas. 63 (2004).
 59. Pavia, D. L., Lampman, G. M. & Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy. A guide for students of Organic Chemistry*. (Saunders College Publishing: 1996).
 60. Aiemsa-art, C., Phanwiroj, P. & Potiyaraj, P. Thermal and Morphological Properties of Polyurethane Foams Prepared from Microwave-assisted Glycolyzed Products of PET Bottles Wastes. *Energy Procedia* **9**, 428–434 (2011).
 61. Wang, Q. *et al.* Urea as an efficient and reusable catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate) wastes and the role of hydrogen bond in this process. *Green Chemistry* **14**, 2559–2566 (2012).
 62. Chen, Z., Hay, J. N. & Jenkins, M. J. *Thermochimica Acta* The thermal analysis of poly (ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy. *Thermochimica Acta* **552**, 123–130 (2013).
 63. Lima, E. C. *et al.* Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **155**, 536–550 (2008).
 64. Viante, M. F. Estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio da biossorção do azul de metileno em resíduo da Araucaria angustifolia. 2012 (2012).
 65. Royer, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como bioissorvente. 68 (2008).
 66. Ravat, B. Electron irradiation of polyurethane : Some FTIR results and a comparison with a EGS4 simulation. **160**, 499–504 (2000).
 67. Jiao, L., Xiao, H., Wang, Q., Sun, J. & Degradation, P. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polymer Degradation and Stability* (2013).doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032.This
 68. Sultan, M. *et al.* Modification of cellulosic fiber with polyurethane acrylate copolymers . Part I : Physicochemical properties. **87**, 397–404 (2012).

69. Zhou, R., Lu, D. H., Jiang, Y. H. & Li, Q. N. Mechanical properties and erosion wear resistance of polyurethane matrix composites. *Wear* **259**, 676–683 (2005).
70. Golebiewski, J. & Galeski, A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. *Composites Science and Technology* **67**, 3442–3447 (2007).