

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ACETILAÇÃO DO PÓ DE MADEIRA PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Daniele Cecília Cararo (UEPG) E-mail: dani_cararo@hotmail.com
Lisandra Maria Kovaliczn Nadal (UEPG) E-mail: lisandramkn@gmail.com
Luís Antônio Pinheiro (UEPG) E-mail: lapinheiro@uepg.br

Resumo: O setor que tem como matéria-prima a madeira é um dos que mais movimentam a economia da região dos Campos Gerais, sendo que diversos subprodutos são gerados diariamente pela produção. Um destes subprodutos é a farinha de madeira que vem sendo pesquisada devido a sua baixa densidade e maior área superficial das partículas, facilitando sua aplicação em compósitos plásticos de madeira. Porém modificações nas interações interfaciais madeira-polímero precisam ser feitas para melhoria de propriedades. A metodologia adotada neste trabalho visa, através da acetilação da farinha de madeira, diminuir o número de grupos hidroxila presentes na celulose substituindo-os por grupos acetato, menos polares, melhorando sua interação com as macromoléculas apolares dos polímeros e diminuindo a absorção de água pelo pó. O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, a acetilação foi realizada utilizando-se uma quantidade fixa de farinha de madeira de *Pinus* sp. e variando-se as proporções em volume dos reagentes anidrido e ácido acético. Na segunda etapa, fixou-se a proporção entre os reagentes e foram variados o tempo e a temperatura da acetilação para definir o parâmetro de maior influência pelo método do planejamento fatorial. Através da comparação dos espectros de infra-vermelho das amostras, definiu-se que a melhor proporção em volume dos reagentes é a de 50/50. Constatou-se ainda que o tempo é o parâmetro de maior influência. Os resultados obtidos até o momento mostram que a substituição dos grupos funcionais hidroxila pelos grupos acetato ocorre e varia conforme a porcentagem em volume dos reagentes, tempo e temperatura.

Palavras-chave: WPC, acetilação, farinha de madeira.

OPTIMIZATION OF THE ACETYLATION OF WOOD FLOUR FOR USE IN POLYMER MATRIX COMPOSITES

Abstract: The sector that has wood as raw material is one of the most important ones that drive the economy of the Campos Gerais region, with several by-products being generated daily by production. One of these products is the wood flour that has been researched because of its low density and greater surface area of particles, making it easy their use in wood plastic composites. But changes in wood-polymer interfacial interactions need to be done to improve the properties. The methodology adopted in this paper seeks, through the acetylation of wood flour, to reduce the number of hydroxyl groups in cellulose by replacing them by acetate groups, less polar, improving their interaction with the non-polar polymer macromolecules and decreasing the absorption of water by the powder. The work was divided into two stages. In the first step, the acetylation was performed using a fixed amount of wood flour from *Pinus* sp. and varying the proportions in volume of reagents acetic acid and anhydride. In the second step, the ratio of reagents was fixed and time and temperature of acetylation process were varied to set the parameter with the most influence by the method of factorial design. By comparing the infrared spectra of the samples, the best ratio in volume of reagents was defined as 50/50. It was further observed that time is the parameter of most influence. The results obtained so far show that the replacement of the hydroxyl functional groups by acetate groups occurs and varies according to the percentage in volume of reagents, time and temperature.

Keywords: WPC, acetylation, wood flour.

1. INTRODUÇÃO

Segundo o *site* da empresa Ekoplus (2011), WPCs (*Wood Plastic Composites* ou Compósitos Plásticos de Madeira) compõem uma nova matéria-prima criada a partir da combinação de termoplásticos (como polipropileno e polietileno), fibras naturais (como a farinha de madeira) e a tecnologia de processamento de plásticos convencional, como extrusão e injeção. São fabricados a partir de madeira reflorestada e certificada e podem ser aplicados nos segmentos moveleiro, da construção civil, decoração, revestimentos, automotivo, entre outros. As principais vantagens da utilização dos WPCs são a sua durabilidade, reciclabilidade, baixa

absorção de umidade e resistência a fungos e cupins, características estas que estão permitindo a substituição da madeira por este tipo de material em aplicações estruturais como *decks* de piscina, apresentado pela Figura 1, minimizando custos com manutenção e riscos de acidentes devido ao apodrecimento de tábuas, além do melhor acabamento superficial.

Os avanços nas pesquisas e a preocupação crescente com o reaproveitamento viável de resíduos permitiu que a produção de compósitos poliméricos reforçados com farinha de madeira se tornasse uma tecnologia estabelecida mundialmente. A utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos, já é conhecida desde a década de 70 pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com farinha de madeira, conhecidos no mercado, como *woodstock*[®] (CORREA et al., 2003).



Figura 1 – Aplicação de compósitos plásticos de madeira em *decks*. Fonte: Site da empresa Ekoplus (2011).

Atualmente, a pesquisa nesta área tem se tornado cada vez mais importante para auxiliar fabricantes a adequar produtos feitos de madeira de forma que se tornem competitivos para uma ampla gama de aplicações. WPCs possuem, entretanto, sua aplicação restrita devido a propriedades intrínsecas da madeira, como sua natureza hidrofílica e estabilidade dimensional relativamente baixa dos componentes lignocelulósicos. A absorção de água pela madeira afeta a qualidade interfacial e reduz propriedades mecânicas consequentemente, portanto, para minimizar este problema, abordagens foram feitas no sentido de aumentar a compatibilidade entre partículas de madeira e a matriz poliolefínica através da modificação das interações interfaciais nos compósitos (DÁNYÁDI, 2010; NOURBAKHS, 2010).

Muitos reagentes vêm sendo utilizados para modificar os componentes da parede celular, melhorando a adesão com diferentes graus de sucesso, incluindo cloretos ácidos, isocianatos, aldeídos, haletos de alquila, anidridos, lactonas, nitrilas, etc. Entre estes, a modificação química de estruturas lignocelulósicas utilizando anidrido acético é provavelmente o modo mais simples, seguro e barato de melhorar a resistência, a estabilidade dimensional e a resistência à degradação da farinha de madeira. Grupos hidroxila são os locais mais abundantes e reativos para interação com moléculas poliméricas na parede celulósica (ROWELL, 2007). A reação destes grupos hidroxila com anidrido acético forma ligações do tipo éster nas paredes e nas regiões intercelulares da madeira, criando grupos acetato estáveis que reduzem a propriedade hidrofílica dos componentes lignocelulósicos. Esta reação diminui a polaridade da madeira, aumentando a resistência à degradação e a durabilidade do WPC (RAMSDEN et al., 1997).

Logo, os objetivos deste estudo foram verificar os efeitos da proporção ácido/anidrido acético na acetilação do pó de madeira variando o tempo e a temperatura do processo e investigando as alterações através das concentrações de grupos hidroxila e carbonila em espectros de infra-

vermelho (FTIR) e análise por planejamento fatorial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Farinha de madeira *mesh* 100 de *Pinus* sp. com densidade 0,25g/cm³, fornecida pela Pinhopó Ltd. Ácido acético P.A. (BIOTEC) e anidrido acético P.A. (BIOTEC) foram utilizados na acetilação em diferentes proporções em volume, sendo a reação catalisada com ácido sulfúrico P.A. (BIOTEC).

2.2 Métodos

Acetilação da farinha de madeira

A técnica de acetilação foi baseada naquela reportada por Lisperguer et al. (2007). Antes da preparação das amostras, a farinha de madeira foi seca em estufa a 105°C por 6h. Após seca, a madeira foi tratada pela adição de 5g de farinha para cada 100ml de reagentes e 2ml de catalisador.

Os experimentos foram realizados em duas etapas:

- a) na primeira, fixou-se a temperatura e o tempo de acetilação, variando a proporção entre os reagentes;
- b) na segunda, após definida a melhor proporção entre os reagentes, por análise de espectros de infra-vermelho, variou-se o tempo e a temperatura da acetilação.

A Tabela 1 apresenta as proporções entre os reagentes ácido/anidrido acético testadas na primeira etapa do experimento. A temperatura foi fixada em 60°C e a acetilação foi efetuada num tempo de duas horas. Após este período, as amostras foram lavadas com etanol para remover o excesso de reagentes, filtradas e secas em estufa a 105°C por 6h para posterior análise.

Tabela 1 – Proporção entre os reagentes para as amostras preparadas na primeira etapa do estudo.

Amostra	%Ácido acético	%Anidrido acético
A1	0	100
A2	25	75
A3	50	50
A4	75	25
A5	100	0

Fonte: Elaborada pelos autores

A melhor proporção dentre as apresentadas na Tabela 1 foi determinada pela análise dos picos de absorvância para carbonila (C=O) e hidroxila (OH) no espectro de FTIR.

Estabelecida a proporção otimizada, o tempo e a temperatura de acetilação puderam ser variados simultaneamente, mantendo as mesmas condições experimentais e proporção farinha de madeira/reagentes/catalisador. As condições estudadas nesta segunda etapa são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Variação de tempo e temperatura da acetilação para as amostras da segunda etapa do estudo

Amostra	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
B1	1	60
B2	1	70
B3	1	80
B4	2	60
B5	2	70
B6	2	80
B7	4	60
B8	4	70
B9	4	80

Fonte: Elaborada pelos autores

Novamente, os espectros de FTIR das novas amostras foram obtidos e analisados através de planejamento fatorial.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios FTIR foram realizados nas amostras em pó compactadas, sendo a espectroscopia realizada em um espectrômetro Nicolet, modelo 4700. As amostras foram misturadas com brometo de potássio a 1% (w/w). Os espectros de absorvância foram coletados na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , quantificando a concentração de grupos carbonila (a 1720 cm^{-1}) e hidroxila (a 3500 cm^{-1}) absorvidos. Gráficos relacionando os picos de absorvância relativa entre a carbonila e a hidroxila com os parâmetros estudados puderam ser plotados no *software* Origin 7.0[®] para facilitar a comparação.

Planejamento fatorial

Utilizando as informações obtidas pelos espectros de FTIR, modelos empíricos baseados no método do planejamento fatorial foram aplicados para estimar o efeito da variação dos parâmetros de tempo e temperatura no grau de acetilação. Para a avaliação os dois parâmetros testados foram temperatura (T) e tempo (t). Estes valores foram colocados em uma matriz e os dados obtidos foram empiricamente aplicados em uma equação utilizando-se de um *software* apropriado. Com o objetivo de checar a contribuição de cada parâmetro foram analisadas as relações linear e quadrática entre eles.

Um gráfico relacionando a magnitude dos coeficientes obtidos a partir das equações pôde ser então montado e é apresentado, fornecendo o parâmetro de maior influência na acetilação (T ou t), considerando a aplicação deste método.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir da caracterização por espectroscopia de FTIR para a primeira etapa do trabalho, os picos de absorvância na região dos grupos carbonila e hidroxila foram analisados, para determinar se uma reação química estava ou não ocorrendo entre a farinha de madeira e os reagentes, bem como suas intensidades, para determinar o grau de reação e o efeito da proporção entre os reagentes.

A fim de analisar a relação entre a redução na concentração de grupos hidroxila devido a formação dos grupos acetato (que apresentam a carbonila) efetuou-se a razão entre os valores de absorvância para os picos na região dos grupos carbonila e hidroxila para as diferentes proporções de reagentes em estudo. Estes valores são apresentados no gráfico da Figura 2.

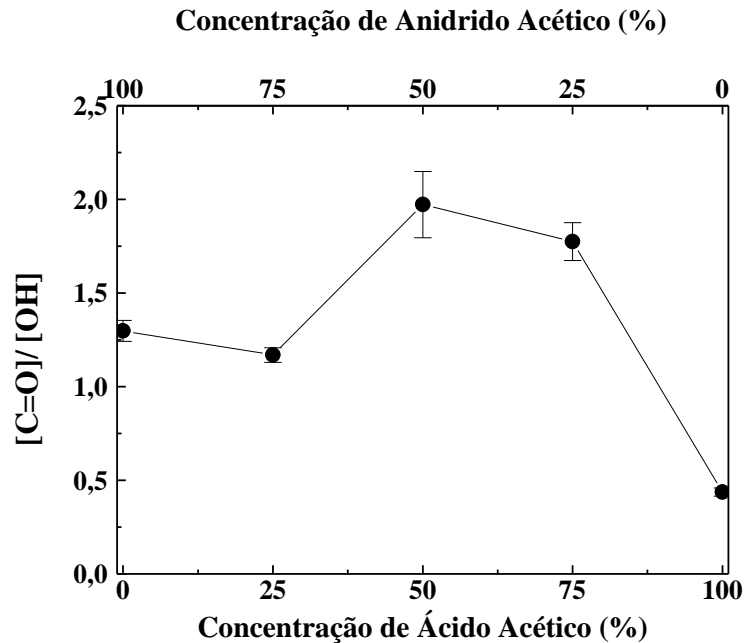


Figura 2 – Relação entre as concentrações de grupos carbonila (C=O) e hidroxila (OH) em função da proporção entre os reagentes anidrido e ácido acético. Fonte: Elaborada pelos autores.

Observa-se no gráfico que, nas condições apresentadas, a melhor resposta seria a proporção entre anidrido e ácido acético de 50/50, pois houve uma maior formação de grupos acetato em relação a diminuição na concentração de hidroxilas na farinha de madeira tratada.

Considerando a proporção entre reagentes otimizada, as condições de tempo e temperatura apresentadas na Tabela 2 da metodologia foram estudadas aplicando-se 50ml de ácido acético e 50ml de anidrido acético para cada 5g de farinha de madeira e 2ml de catalisador. A influência do tempo pode ser observada no espectro de absorvância de FTIR da Figura 3, mantendo-se uma temperatura fixa de 60°C e variando o tempo de acetilação entre uma, duas e quatro horas, comparando com o espectro para uma amostra de farinha de madeira sem tratamento.

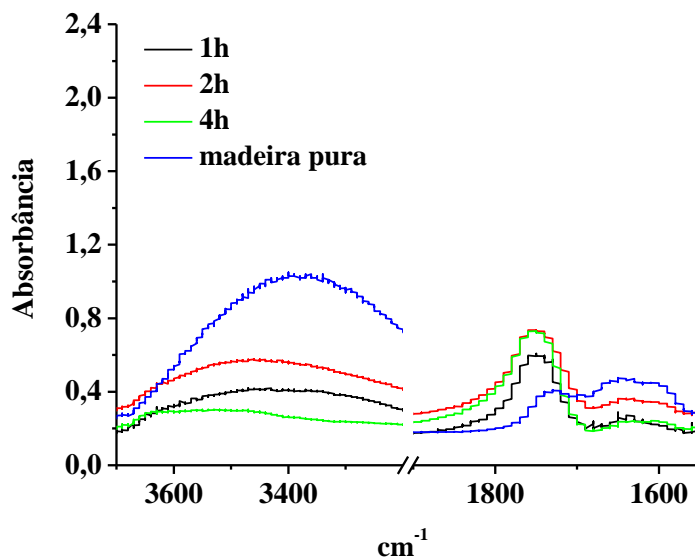


Figura 3 – Espectro de FTIR comparativo entre períodos de uma (1h), duas (2h) e quatro (4h) horas de acetilação a 60°C, e a farinha de madeira sem tratamento (madeira pura). Fonte: Elaborada pelos autores.

Na Figura 4, um exemplo de espectro compara as absorvâncias mantendo um tempo de acetilação de duas horas e variando a temperatura entre 60, 70 e 80°C.

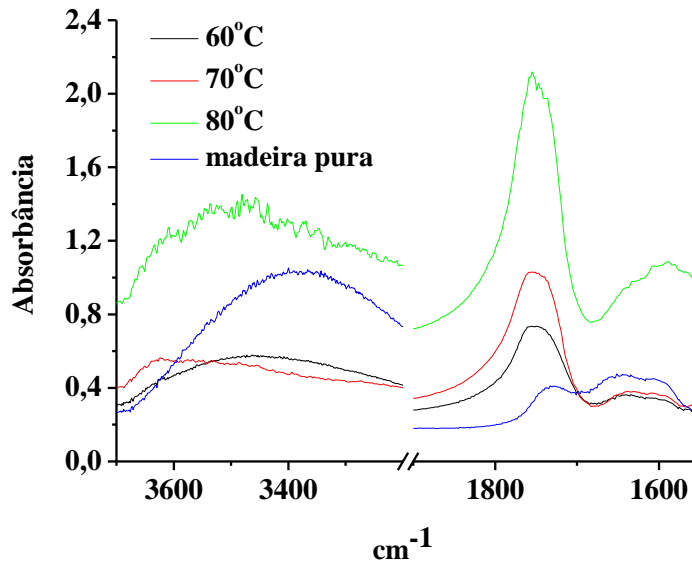


Figura 4 – Espectro de FTIR comparativo entre temperaturas de acetilação de 60°C, 70°C e 80°C, e a farinha de madeira sem tratamento (madeira pura). Fonte: Elaborada pelos autores.

Tanto para o espectro da Figura 3 quanto o da Figura 4 percebe-se uma redução na concentração de hidroxilas e um aumento na concentração de carbonilas conforme aumenta-se o tempo ou a temperatura de acetilação. Para que estes dados possam ser devidamente analisados entretanto deve ser aplicada uma metodologia baseada em ferramentas estatísticas.

Os dados obtidos das amostras submetidas a análise por FTIR foram portanto modelados empiricamente com base no método de planejamento fatorial. Os coeficientes obtidos tanto para o modelo linear (T , t e $T*t$) quanto para o quadrático (T^2 , t^2 e T^2*t^2) são apresentados no gráfico de barras da Figura 5.

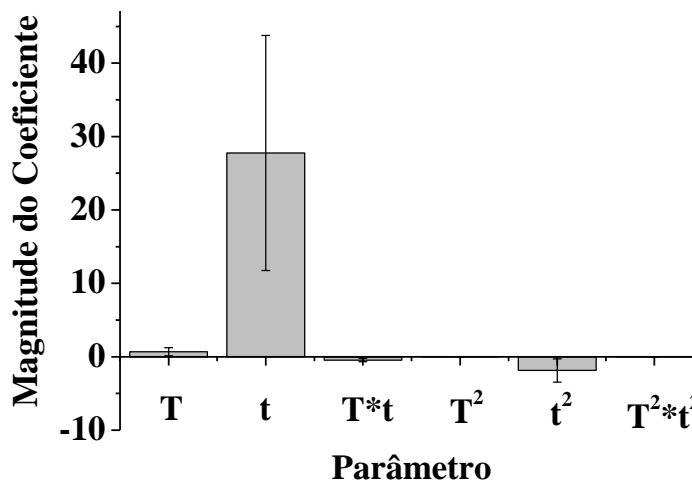


Figura 5 – Magnitude dos coeficientes tempo (t) e temperatura (T) obtidos com base no método de planejamento fatorial linear (T , t e $T*t$) e quadrático (T^2 , t^2 e T^2*t^2). Fonte: Elaborada pelos autores.

A magnitude dos coeficientes dos parâmetros de tempo e temperatura relacionam-se diretamente com o grau de importância sobre o processo de acetilação. Logo, baseando-se no gráfico de barras, define-se o tempo como parâmetro de maior influência no processo quando

comparado à temperatura, chegando a ser mais de 25 vezes maior na comparação pelo método linear.

Estudos futuros podem envolver a aplicação desta metodologia a quantidades maiores de farinha de madeira e aplicação em matrizes termoplásticas comumente apolares, como polipropileno e polietileno, investigando a influência do tratamento nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas destes compósitos bem como da proporção entre polímero e carga.

4. CONCLUSÃO

Os efeitos da proporção entre os reagentes anidrido e ácido acético, tempo e temperatura na acetilação da farinha de madeira para utilização em WPCs foram analisados através de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e aplicação de modelos empíricos baseados no método do planejamento fatorial. A melhor proporção entre os reagentes a 60°C por duas horas de acetilação foi de 50/50, relacionando-se a concentração de grupos carbonila e hidroxila. Definindo-se esta proporção como padrão e variando-se simultaneamente tempo e temperatura de reação, verificou-se através de comparação dos picos de absorbância que ambos os parâmetros influenciam na acetilação de maneira diretamente proporcional. O parâmetro de maior influência determinado por relações linear e quadrática no planejamento fatorial foi o tempo, podendo ser até 25 vezes mais influente. A próxima etapa seria a incorporação da madeira acetilada a uma matriz poliolefinica para verificação das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do compósito e a influência tanto da adição da carga quanto da acetilação sobre estas propriedades.

REFERÊNCIAS

- CORREA, C.A. et al.** *Compósitos Termoplásticos com Madeira*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Vol. 13, n. 3, p.154-165, 2003.
- DÁNYÁDI, L.; MÓCZÓ, J. & PUKÁNSZKY, B.** *Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites*. Composites. Vol. 41, Part A, p.199-206, 2010.
- EKOPLUS – DECK WPC.** *Site da empresa*. Disponível em: <<http://www.ekoplus.com.br/biocomposito/>>. Acesso em: 12 jul. 2011.
- LISPERGUER, J. et al.** *The effect of wood acetylation on thermal behavior of wood-polystyrene composites*. Journal of the Chilean Chemical Society. Vol. 52, n.1, p.1073-1075, 2007.
- NOURBAKHS, A. et al.** *Effects of Particle Size and Coupling Agent Concentration on Mechanical Properties of Particulate-filled Polymer Composites*. Journal of Thermoplastic Composite Materials. Vol. 23, p. 169-174, mar. 2010.
- RAMSDEN, M.J., BLAKE, F.S.R. & FEY, N.J.** *The effect of acetylation on the mechanical properties, hydrophobicity, and dimensional stability of Pinus sylvestris*. Wood Science and Technology. Vol.31, p.97-104, 1997.
- ROWELL, R.** *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. New York: CRC Press, 2005.