



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

JOSÉ EDUARDO ESTEVAM DA SILVA

**TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS APLICADAS AO PROCESSO PRODUTIVO DE
PAINÉIS MDF: ANÁLISES DE FIBRAS DE MADEIRA DE EUCALIPTO E RESINAS
SINTÉTICAS TERMOFIXAS**

Bauru
2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS



POSMAT

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

JOSÉ EDUARDO ESTEVAM DA SILVA

**TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS APLICADAS AO PROCESSO PRODUTIVO DE
PAINÉIS MDF: ANÁLISES DE FIBRAS DE MADEIRA DE EUCALIPTO E RESINAS
SINTÉTICAS TERMOFIXAS**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais com ênfase em Química, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Campus Bauru sob orientação do Prof. Adj. Gilbert Bannach.

Bauru

2018

Silva, José Eduardo Estevam.

Técnicas termoanalíticas aplicadas ao processo produtivo de painéis MDF: análises de fibras de madeira de eucalipto e resinas sintéticas termofixas / José Eduardo Estevam da Silva, 2018

81f.: il.

Orientador: Prof. Adj. Gilbert Bannach

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru, 2018

1. Análise térmica 2. Polímeros termofixos
3. Fibras de madeira de eucalipto 4. Metileno difenil diisocianato. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru




ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JOSÉ EDUARDO ESTEVAM DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

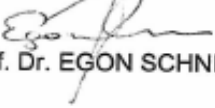
Aos 26 dias do mês de janeiro do ano de 2018, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. GILBERT BANNACH - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. DANIEL RINALDO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. EGON SCHNITZLER do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG - Ponta Grossa, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JOSÉ EDUARDO ESTEVAM DA SILVA, intitulada **Técnicas termoanalíticas aplicadas ao processo produtivo de painéis MDF: análises de fibras de madeira de eucalipto e resinas sintéticas termofixas**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. GILBERT BANNACH



Prof. Dr. DANIEL RINALDO



Prof. Dr. EGON SCHNITZLER

AGRADECIMENTOS

A gratidão é um grande sinal de amor pelos dons recebidos.

Agradeço ao Bom Deus pela oportunidade de conhecer cada vez mais Sua Sabedoria por meio da Ciência.

“Cada nova descoberta da ciência é uma porta nova pela qual encontro mais uma vez Deus, o autor dela.”

Albert Einstein

Agradeço à minha esposa Viviana pelo apoio incondicional. Te amo.

Agradeço às minhas filhas Maria Clara e Isabel. Foi por vocês.

Agradeço ao meu orientador Professor Gilbert Bannach.... Acreditou em mim mais uma vez.

Agradeço ao Professor Luiz Carlos da Silva Filho pela disponibilidade em contribuir nesse trabalho. Muito obrigado.

Agradeço aos amigos e mestrandos Rafael Alarcon e Caroline Gaglieri. Um dia vou retribuir-vos a altura.

Agradeço a Duratex na pessoa do coordenador Lucas Novaes Paiva. Muito obrigado pelo apoio.

*“Oh Fé não tenhas medo da Razão...
Razão, quem te criou foi Deus. ”*

Papa João Paulo II

RESUMO

O processo de fabricação de painéis MDF é muito dinâmico e a todo instante surgem novidades tecnológicas buscando não somente otimizar custos de processo, mas incrementar novas características ou melhorar a resistência mecânica e usinabilidade. As fibras de madeira de eucalipto e as resinas termofixas como a uréia-formaldeído desempenham papel importantíssimo no contexto industrial. Um grande número de pesquisas e estudos se direciona a aperfeiçoar os processos de fabricação por meio do aprimoramento da matéria-prima. Muitos materiais foram desenvolvidos e adicionados tanto as fibras como as resinas sendo muito comum a busca por melhorias na resistência mecânica nas chapas MDF. A resina MDI (metileno difenil diisocianato), por exemplo, possui muitas vantagens conhecidas como a isenção de emissão de formol e a alta resistência a água, porém, outras características relacionadas à interação química com a madeira são pouco estudadas. Nesse contexto tecnológico, o presente trabalho se dedicou ao uso das técnicas termoanalíticas TG/DTG-DTA e DSC para investigar e compreender melhor a interação química entre as fibras de madeira de eucalipto e as resinas sintéticas termofixas e por fim, sugerir melhorias ao processo produtivo buscando assim, reduzir custos de fabricação. Além das técnicas termogravimétricas, a espectroscopia vibracional de absorção na região infravermelho médio com transformada de Fourier também foi usada para auxiliar na proposta reacional de polimerização e principalmente na identificação da estrutura química dos produtos gerados. Investigou-se também o processo de polimerização térmica do monômero MDI bem como sua degradação térmica seguindo as recomendações do ICTAC. As curvas TG/DTG-DTA mostraram que a polimerização foi incompleta em todas as resinas indicando a necessidade de ajustes no processo. A proposta reacional para as resinas UF e MDI está de acordo com os dados das curvas TG e espectros de MIR. A partir da polimerização da resina MDI sugeriu-se a formação de carbodiimidas como produto final. Ao final da pesquisa, algumas melhorias foram propostas como o aumento da temperatura da prensa e a diminuição da concentração de resina visto que na situação atual, a polimerização é incompleta e deixa resíduos nas chapas MDF. Comprovou-se também que as chapas fora de especificação podem ser usadas como biomassa combustível nas caldeiras em substituição ao cavaco de eucalipto, pois liberam mais calor quando estão em combustão.

Palavras-chave: análise térmica, polímeros termofixos, fibras de madeira de eucalipto e metileno difenil diisocianato.

ABSTRACT

The process of manufacturing MDF panels is very dynamic and at every moment technological innovations are emerging, seeking not only to optimize process costs, but to increase new characteristics or improve mechanical strength and machinability. Eucalyptus wood fibers and thermoset resins such as urea-formaldehyde play a very important role in the industrial context. A great number of researches and studies are directed at perfecting the manufacturing processes through the improvement of the raw material. Many materials have been developed and added to both fibers and resins, and the search for improvements in mechanical strength in MDF sheets is very common. MDI resin (methylene diphenyl diisocyanate), for example, has many advantages known as formaldehyde emission exemption and high water resistance, but other characteristics related to the chemical interaction with wood are little studied. In this technological context, the present work was dedicated to the use of TG / DTG-DTA and DSC thermoanalytical techniques to investigate and better understand the chemical interaction between eucalyptus wood fibers and thermosetting synthetic resins and, finally, to suggest improvements to the production process thus seeking to reduce manufacturing costs. In addition to the thermogravimetric techniques, the vibrational absorption spectroscopy in the medium infrared region with Fourier transform was also used to aid in the polymerization reaction proposal and mainly in the identification of the chemical structure of the generated products. The thermal polymerization process of the MDI monomer as well as its thermal degradation following the recommendations of the ICTAC were also investigated. The TG / DTG-DTA curves showed that the polymerization was incomplete in all resins indicating the need for process adjustments. The reaction proposal for the UF and MDI resins is in agreement with the data of the TG curves and MIR spectra. From the polymerization of MDI resin the formation of carbodiimides was suggested as the final product. At the end of the research, some improvements were proposed, such as the increase in the temperature of the press and the decrease of the resin concentration, since in the current situation the polymerization is incomplete and leaves residues in the MDF sheets. It has also been proven that non-specification sheets can be used as biomass fuel in boilers instead of eucalyptus chips, as they release more heat when they are in combustion.

Keywords: thermal analysis, thermosetting polymers, eucalyptus wood fibers and methylene diphenyl diisocyanate.

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

cMDI – condensado metileno difenil diisocianato

CF – Condições de Fabricação

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTA - Análise térmica diferencial

DTG - Termogravimetria derivada

ICTAC – *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MDI – Metileno difenil diisocianato

MDF – *Medium density fiberboard*

MF – Melamina formaldeído

MIR – *Mid Infrared Spectroscopy*

mMDI – monômero metileno difenil diisocianato

mMF– monômero melamina formaldeído

mUF – monômero ureia-formaldeído

NBR – Norma Brasileira

NMR - *Nuclear Magnetic Resonance*

pMDI – polímero metileno difenil diisocianato

pMF – polímero melamina formaldeído

pUF – polímero ureia-formaldeído

UF – Uréia-formaldeído

SN₂– Substituição nucleofílica bimolecular

TG - Termogravimetria

TP – Tração perpendicular

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Recortes para preparação dos corpos de prova.....	12
Figura 2 – Análise do perfil de densidade	13
Figura 3 – Perfil de densidade Não-Conforme	13
Figura 4 – Perfil de densidade Conforme	14
Figura 5 – Curvas TG/DTG-DTA da fibra pura	17
Figura 6 – Curva DSC da fibra pura	17
Figura 7 - Curvas TG/DTG-DTA da fibra UF	19
Figura 8 - Curva DSC da fibra UF	19
Figura 9 - Curva TG/DTG-DTA do mUF	20
Figura 10 - Curva DSC do mUF	21
Figura 11 – Comparação entre curvas TG do mUF e pUF	22
Figura 12 – Proposta reacional de polimerização da resina UF	23
Figura 13 - Curva TG/DTG-DTA da chapa UF	24
Figura 14 - Curva DSC da chapa UF	25
Figura 15 – Perfil de densidade chapa UF Conforme.....	26
Figura 16 – Perfil de densidade chapa UF Não-Conforme	27
Figura 17 - Curva TG/DTG-DTA da fibra MF	29
Figura 18 - Curva DSC da fibra MF	29
Figura 19 – Curva TG/DTG-DTA do mMF	31
Figura 20 – Curva DSC do mMF	32
Figura 21 – Comparação entre curvas TG do mMF e pMF	33
Figura 22 – Proposta reacional de polimerização da resina MF	33
Figura 23 – Comparação entre curvas TG das fibras pura, UF e MF	34
Figura 24 – Curva TG/DTG-DTA da chapa MF	35
Figura 25 – Curva DSC da chapa MF	36
Figura 26 – Perfil de densidade da chapa MF Conforme	37
Figura 27 – Perfil de densidade da chapa MF Não-Conforme.....	38
Figura 28 – 4,4' – Metileno difenil diisocianato	39
Figura 29 – Curva TG/DTG-DTA do mMDI	40

Figura 30 – Curva DSC do mMDI.....	41
Figura 31 – Comparação entre curvas TG do mMDI e pMDI.....	42
Figura 32 – Comparação entre curvas TG do mMDI, mMF e mUF	43
Figura 33 – Curva TG/DTG-DTA da chapa MDI.....	44
Figura 34 – Perfil de densidade da chapa MDI Conforme	45
Figura 35 – Perfil de densidade da chapa MDI Não-Conforme	47
Figura 36 – Espectro infravermelho mMDI (Sigma-Aldrich).....	48
Figura 37 – Espectro infravermelho do cMDI	49
Figura 38 – Espectro infravermelho do pMDI	50
Figura 39 – Proposta reacional de polimerização do mMDI	51
Figura 40 – Comparações entre espectros de MIR	51
Figura 41 – Curvas TG MDI em diferentes taxas de aquecimento	53
Figura 42 – Polimerização do MDI ($E\alpha$ vs α)	54
Figura 43 – Degradação do pMDI ($E\alpha$ vs α).....	55
Figura 44 – Tempo de vida (polimerização e degradação pMDI)	56
Figura 45 – Comparação entre curvas TG da Chapa MF e Cavaco eucalipto	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Decomposição das amostras UF	18
Tabela2 – Tração perpendicular Chapa UF Conforme	26
Tabela3 - Tração perpendicular Chapa UF Não-Conforme	28
Tabela 4 – Decomposição das amostras MF	31
Tabela5 - Tração perpendicular Chapa MF Conforme	37
Tabela6 - Tração perpendicular Chapa MF Não-Conforme.....	39
Tabela 7 – Decomposição das amostras MDI	40
Tabela 8 - Tração perpendicular Chapa MDI Conforme	46
Tabela9 –Tração perpendicular Chapa MDI Não-Conforme.....	47
Tabela 10 – Entalpia de combustão Cavaco versus Chapa MF	57

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS RECENTES EM PAINÉIS MDF	2
1.1.1 – FIBRAS	2
1.1.2 – RESINAS	3
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 – ANÁLISE TÉRMICA EM FIBRAS DE MADEIRA	6
2.2 – ANÁLISE TÉRMICA EM POLÍMEROS.....	7
2.3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (MIR).....	8
2.4 – ESTUDO CINÉTICO	9
3 - OBJETIVOS	10
3.1– ETAPAS A CUMPRIR.....	10
4 – EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS	11
4.1 - ANÁLISE TÉRMICA.....	11
4.1.1 – TERMOGRAVIMETRIA / TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTG-DTA)	11
4.1.2 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	11
4.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO	11
4.3 – DENSIDADE INTERNA.....	11
4.4 – RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR	12
4.5 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	12
4.6 – INTERPRETAÇÃO BÁSICA DO PERFIL DE DENSIDADE.....	13
4.7 – PARÂMETROS CINÉTICOS.....	15

5– RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5.1 – ANÁLISES TG/DTG-DTA E DSC EM AMOSTRAS UF	16
5.1.1 - FIBRA PURA	16
5.1.2 - FIBRA UF	18
5.1.3 – MONÔMERO (mUF) E POLÍMERO (pUF)	20
5.1.3.1 – PROPOSTA REACIONAL DA RESINA UF	22
5.1.4 - CHAPA UF.....	23
5.1.5 – TESTES DE TRAÇÃO PERPENDICULAR (TP) EM CHAPAS UF	25
5.1.5.1 - CHAPA UF COM RESULTADO CONFORME	25
5.1.5.2 - CHAPA UF COM RESULTADO NÃO CONFORME	26
5.2 - ANÁLISES TG/DTG-DTA E DSC EM AMOSTRAS MF	28
5.2.1 - FIBRA MF	28
5.2.2 - MONÔMERO (mMF) E POLÍMERO (pMF)	30
5.2.2.1 – PROPOSTA REACIONAL RESINA MF.....	33
5.2.3 – CURVAS TG/DTG-DTA DE FIBRAS PURA, UF E MF	34
5.2.4 - CHAPA MF	35
5.2.5 – TESTES DE TRAÇÃO PERPENDICULAR (TP) EM CHAPAS MF	36
5.2.5.1 - CHAPA MF COM RESULTADO CONFORME	36
5.2.5.2 - CHAPA MF COM RESULTADO NÃO-CONFORME	37
5.3 – ANÁLISES TG/DTG-DTA E DSC EM AMOSTRAS MDI.....	39
5.3.1 – MONÔMERO (mMDI) E POLÍMERO (pMDI).....	39
5.3.2 - COMPARAÇÕES ENTRE CURVAS TG DE mUF, mMF e mMDI	42
5.3.3 – CHAPA MDI	44
5.3.4 – TESTES DE TRAÇÃO PERPENDICULAR (TP) EM CHAPAS MDI	45

5.3.4.1 - CHAPA MDI COM RESULTADO CONFORME.....	45
5.4 – ANÁLISES DE MIR EM AMOSTRAS DE mMDI, pMDI E cMDI.....	47
5.5 – ESTUDO CINÉTICO DA RESINA MDI.....	52
5.6 - USO DE CHAPAS UF/MF COMO BIOMASSA EM CALDEIRAS.....	57
6 – CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS.....	61
APÊNDICE A.....	66
CÁLCULOS TG PARA O MONÔMERO MDI.....	66

1 - INTRODUÇÃO

Muitas pesquisas já foram feitas com o intuito de melhorar os processos de fabricação de painéis MDF (Medium Density Fiberboard). O acréscimo de alguns aditivos permitiu otimizar tanto o processo (aumento de produtividade e diminuição de custos) quanto as características físico-químicas dos painéis (ELEUTÉRIO, 2000). Variáveis de processo como a morfologia da madeira processada, o tipo de adesivo, o calor e a pressão sobre o sistema são parâmetros fundamentais que influenciam na qualidade de um painel MDF.

A madeira usada no processo, por exemplo, necessita que sua composição química, densidade básica e morfologia sejam estudadas visando promover inovações tecnológicas na produção (BELINI et al., 2008). A composição química da madeira influencia muito na intensidade das interações entre suas fibras e os grupos químicos dos polímeros presentes nas resinas sintéticas. Por exemplo, a lignina (aromática e tridimensional), a hemicelulose e a celulose (polissacarídeos) são macromoléculas que constituem a formação básica da madeira de eucalipto (ZANUNCIO et al., 2013). A composição química de tais macromoléculas, ou seja, os grupos funcionais presentes na mesma devem ter afinidade química com o adesivo usado na aglutinação das fibras.

Desta forma é crescente o número de pesquisas com o intuito de aperfeiçoar a interação entre o adesivo e as fibras de madeira. Adesivos sintéticos a base de uréia-formaldeído (UF) são usados em larga escala na indústria em virtude do baixo custo de produção, velocidade de cura e baixa apresentação de cor em relação as outras resinas (LESSMANN, 2008). Porém, devido a alta emissão de formol livre e aos riscos à saúde decorrentes desse solvente, muitas pesquisas buscam substitutos competitivos no aspecto econômico para melhorar a razão molar formaldeído versus uréia para obter-se uma resina menos nociva à saúde humana (SILVA, 2008). O desenvolvimento de novos adesivos ou pelo menos a substituição de alguns grupos químicos higroscópicos como aldeídos e cetonas pode melhorar as características físicas e mecânicas dos painéis além de diminuir a toxicidade dos mesmos. (ALMEIDA, 2006).

Outro ponto importante na indústria do MDF é a necessidade de aperfeiçoar a tecnologia do processo produtivo. Melhorias na madeira de eucalipto (genética) e em

seus processos como o cozimento e a desfibração permitem alcançar resultados satisfatórios nos testes de resistência mecânica dos painéis. A temperatura e a pressão são muito importantes durante o processo de consolidação do colchão de fibras em painéis MDF. Essas variáveis impulsionam a polimerização do adesivo sintético presente nas fibras. A prensa aquecida transfere calor para o colchão e o adesivo começa a se polimerizar e consolidar o painel. Assim, a intensidade da pressão hidráulica e do calor deve ser controlada para favorecer o bom andamento do processo (VARANDA, 2012). Muitas são as pesquisas que apresentam inovações na matéria-prima e aditivos, porém ainda faltam estudos térmicos da relação entre a fibra de madeira e o adesivo.

1.1 - INOVAÇÕES TECNOLÓGICAS RECENTES EM PAINÉIS MDF

1.1.1 – FIBRAS

A chapa de MDF foi produzida pela primeira vez na década de 60 nos Estados Unidos. O intuito era agregar valor a um produto derivado de madeira obtendo chapas que apresentassem resistência a umidade e boa estabilidade dimensional (MELO, 2013). O tempo passou e até hoje o painel MDF é objeto de estudo e várias são as propostas de melhorias tanto nos insumos quanto no processo de fabricação.

A matéria-prima para a confecção de painéis MDF não necessita necessariamente ser madeira de eucalipto ou pinus. O bambu, por exemplo, já foi usado na confecção de painéis laminados, aglomerados e até MDF (MOIZÉIS, 2007 apud BELINI et al., 2014).

Outros substratos como fibras de *Sapium sebiferum* (árvore ornamental norte-americana) misturadas com bagaço de cana-de-açúcar num mesmo refinador foram testadas para produção de painéis MDF e apresentaram decréscimo nas propriedades físicas quando se aumentou o tamanho das fibras do bagaço, porém melhoram com a dosagem de resina a base de metileno difenil diisocianato (LEE et al., 2014 apud BELINI et al., 2014).

A obtenção de superfícies lisas em painéis MDF foi conseguida realizando testes na dimensão das fibras ao misturar madeiras diferentes como aparas de pinho escocês e faia. Acabamento semelhante foi obtido misturando aparas de

choupo, bétula (espécies de árvores) e pinho escocês. Quanto menor a dimensão das fibras mais lisa ficava a superfície dos painéis (GURAU et al., 2016).

Observa-se que tipos diferentes de fibras podem ser usados na confecção de painéis MDF. O uso de resíduos orgânicos industriais (cascas, galhos, bagaços, etc.) como matéria-prima é uma boa alternativa para diminuir custos do processo e danos ao meio ambiente, pois o resíduo é consumido e não descartado de forma indevida. Outro tipo de rejeito industrial já utilizado na produção de painéis em escala piloto foram as fibras residuais de papel onde, mesmo com pequenos traços de metais, tais fibras contribuíram na consolidação de painéis MDF sem comprometer a qualidade do produto e reduzindo o custo de produção (CURLING et al., 2016).

Alguns compostos também podem ser adicionados a matéria-prima fibra de madeira para melhorar a cura do adesivo termofixo. A adição de compostos inorgânicos como fibras de wollastonita (CaSiO_3) a painéis MDF melhoraram a transferência de calor da prensa aquecida para o colchão de fibras otimizando a cura da resina. Esse mineral possui alto coeficiente de condutividade térmica e possibilitou alcançar bons resultados nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis (TAGHIYARI; MOHAMMAD-PANAH; MORRELL, 2016).

1.1.2 – RESINAS

Os adesivos termofixos desempenham importante papel na confecção de painéis MDF. As resinas a base de fenol-formaldeído e uréia-formaldeído são os adesivos mais usados na encolagem das fibras de madeira, sendo consumidas em mais de 90% da produção mundial de painéis MDF (MALONEY, 1989; PIZZI, 1994), pois possuem baixo custo e conferem bons resultados de resistência mecânica às chapas (LESSMANN, 2008).

As resinas UF são adesivos termofixos, ou seja, se polimerizam com o aumento da temperatura e não retornam à condição original. Constituem-se por moléculas poliméricas lineares ou ramificadas e apresentam monômeros residuais (ALMEIDA, 2006). Também há estudos que evidenciaram bons resultados de resistência mecânica em painéis MDF prensados sem a adição de resina sintética, ou seja, a consolidação da chapa ocorreu somente com a polimerização natural dos grupos químicos celulósicos presentes na própria fibra de madeira. A polimerização

se deu pela melhoria de fatores como desfibrção, secagem, temperatura e pressão na prensa (ARÉVALO; PEIJS, 2016).

Os adesivos usados na fabricação de painéis MDF também podem ter incrementos para melhorar a sua cura e interação química com as fibras de madeira. Mesmo sendo usadas em larga escala sob a forma pura, testou-se a adição de nanotubos de carbono (MWCNT - Multiwalled Carbon Nanotubes) à resina uréia-formaldeído numa produção piloto com o objetivo de melhorar a interação química com as fibras e diminuir a temperatura de aquecimento da prensa. Bons resultados de resistência mecânica foram obtidos variando a concentração da resina e dos nanotubos (KUMAR et al., 2017).

Outro incremento interessante foi proposto ao adicionar acetato de polivinila (PVAc) e glúten à resina UF com o intuito de otimizar a resistência mecânica em painéis. Essa mistura foi usada para aglutinar fibras de madeira de faia, pinho e carvalho. As análises mostraram bons resultados de resistência mecânica, porém com algumas limitações quando se alteravam as concentrações de cada aditivo no processo (KURELI; DOGANAY, 2015).

Muitos dos aditivos inseridos nas resinas possuem a função de diminuir a emissão de formaldeído ao ambiente durante o processo de prensagem. Outra função dos aditivos é aumentar a resistência da resina a umidade. Desta forma, as formulações das resinas passaram por grandes alterações nos últimos anos para manter ou melhorar as propriedades físicas e químicas e principalmente reduzir o custo de produção (SILVA, 2008).

Entretanto, um substituto importante a resina uréia-formaldeído vem sendo testado nas indústrias. Trata-se da resina MDI (metileno difenil diisocianato), um adesivo termofixo capaz de formar ligações covalentes entre o uretano e a madeira aumentando assim a resistência e durabilidade dos painéis (ABDOLZADEH et al., 2010). Esse adesivo pode ser usado em baixa concentração (entre 2e 5% em peso) e possui cura rápida sob temperaturas amenas (BAO et al., 2003).

Bons resultados em testes de resistência mecânica foram obtidos na produção de painéis MDF usando resina MDI na encolagem de fibras de madeira e folhas de sicômoro em diferentes proporções (PIRAYESH; MOGHADAM; TICHI, 2013).

A palha de arroz (resíduo) foi usada na produção de painéis MDF. As fibras produzidas com esse material foram encoladas com resina MDI em diferentes dosagens e os resultados dos testes de resistência mecânica foram satisfatórios. Os testes de inchamento (absorção de água) apresentaram ótimos resultados, ou seja, o produto final apresentou excelente resistência a umidade (HALVARSSON; EDLUND; NORGREN, 2010).

A higroscopicidade é um importante fator que diferencia a resina MDI das demais resinas empregadas na indústria de painéis, pois apresenta elevada resistência a umidade enquanto que as resinas UF e MF tem baixa e média resistência respectivamente (MELO, 2013).

A partir da revisão apresentada, nota-se um constante desenvolvimento tecnológico no processo de produção de painéis MDF. Muitos estudos e pesquisas estão em andamento, porém sem muito enfoque na análise térmica dos materiais envolvidos como fibras de madeira e adesivos. Desta forma, o presente trabalho usou as técnicas termoanalíticas TG-DTA e DSC na caracterização desses materiais, correlacionando aspectos físicos e químicos entre as fibras e os adesivos.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – ANÁLISE TÉRMICA EM FIBRAS DE MADEIRA

A termogravimetria pode ser usada no estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e outros materiais como madeira, polímeros e alimentos (IONASHIRO et al., 2014). No presente estudo destaca-se a investigação da decomposição térmica de substâncias orgânicas como fibras de madeira e também de polímeros sintéticos.

Amostras de madeira contendo hemicelulose, celulose e lignina foram submetidas a análises termogravimétricas num estudo sobre os efeitos da extração da hemicelulose sobre as propriedades da madeira em pó e seus compósitos junto a polímeros. Verificou-se aumento de resistência mecânica e diminuição de absorção de água nos compósitos de madeira isentos de hemicelulose (HOSSEINAEI et al., 2012).

Tratando-se ainda de materiais naturais (madeira e derivados), a termogravimetria foi usada no estudo da pirólise de biomassa composta por palha de trigo e madeira de abeto e casca visando melhorar a geração de energia na indústria. As curvas TG-DTA forneceram informações importantes quanto a estabilidade térmica da biomassa e quantidade de energia necessária para sua combustão (BURHENNE et al., 2013).

A análise termogravimétrica é uma técnica muito usada para investigar o comportamento térmico de amostras de biomassa orgânica como combustível sob baixas taxas de aquecimento. A partir dos resultados, pode-se determinar a reatividade, a cinética de perda de massa e até a taxa de pirólise de combustíveis orgânicos como a madeira (SKREIBERG et al., 2011).

Outra técnica muito usada em análise térmica de compostos de madeira é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Essa técnica foi usada ao investigar o efeito do pré-tratamento de torrefação em clones de eucalipto antes de sua pirólise. Por meio dessa técnica concluiu-se que a prévia torrefação surtiu efeitos significativos na cinética, no mecanismo de reação e nos parâmetros de fluxo de calor da decomposição da biomassa durante o processo de pirólise (DODDAPANENI et al., 2016).

Para investigar a influência da adição de vermiculita (mineral formado pela hidratação de alguns minerais basálticos) às fibras de MDF, as técnicas DSC e TG/DTG-DTA foram usadas para analisar o grau de inflamabilidade dos painéis visto que esse mineral é um bom isolante térmico. Observou-se que quanto maior a dosagem de vermiculita ao MDF, maior era a resistência a degradação térmica (WANG et al., 2016).

2.2 – ANÁLISE TÉRMICA EM POLÍMEROS

Em relação aos adesivos termofixos, a análise térmica vem sendo amplamente usada não somente para estudar taxas ou temperaturas de degradação, mas também para investigar compostos formados ou gases liberados após exposição ao calor. Em muitos casos, o objetivo é propor melhorias na estrutura química desses polímeros visando atendimento às mais diversas necessidades industriais.

Os adesivos estudados nesse trabalho, mais precisamente o metileno difenil diisocianato (MDI) também foi largamente analisado termicamente nos últimos anos via TG/DTG-DTA e DSC. Por exemplo, por meio das curvas TG e DSC e outras técnicas como Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio (MIR) e Ressonância magnética nuclear (NMR) foi possível avaliar e comparar as características térmicas e estrutura química de alguns derivados do MDI como o hexametileno diisocianato (LUCIO; LA FUENTE, 2017).

Tratando-se ainda de materiais derivados de MDI, outro estudo usou a técnica TG/DTG-DTA e DSC para investigar a resistência térmica e o grau de inflamabilidade de poliuretanas. Analisou-se a estrutura química de diferentes compostos PU (poliuretana) para estabelecer pré-requisitos ou características indispensáveis que tais materiais precisam ter para atender determinadas demandas de resistência térmica (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009).

A técnica DSC foi usada em particular na determinação da temperatura de transição vítrea em dois copolímeros distintos a base de poliuretana visando investigar processos de relaxamento e transições térmicas confirmando ou não a existência de segregação de fase (LUCIO; LA FUENTE; CERRADA, 2016).

Estudos cinéticos de reações de polimerização e decomposição de vários polímeros termofixos podem ser realizados com o auxílio das técnicas termoanalíticas TG/DTG-DTA e DSC. Em um estudo cinético da reação de decomposição de poliuretanas a base de metileno difenil diisocianato foi observada que a decomposição térmica de PU se inicia com a cisão de macromoléculas e obtenção de glicóis e isocianatos (ROSU; TUDORACHI; ROSU, 2010).

2.3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO (MIR)

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio é uma técnica de análise que auxilia na investigação do processo de polimerização de macromoléculas de diversos tipos de polímeros termofixos. Trata-se de uma técnica simples, porém muito útil na investigação de ligações de hidrogênio em compostos carbonílicos e derivados de poliuretana (LUCIO; LA FUENTE; CERRADA, 2016).

Essa técnica também pode ser usada para diferenciar produtos de degradação térmica em polímeros. Os gases liberados e o resíduo sólido gerado após degradação térmica da poliuretana foram analisados via espectroscopia MIR visando identificar novos produtos e materiais remanescentes (ROSU; TUDORACHI; ROSU, 2010).

A espectroscopia MIR foi usada na investigação da estrutura química de oito confôrmeros de 4,4–metileno difenil diisocianato por meio da comparação dos espectros onde observaram-se várias diferenças significativas nas interações intermoleculares (FUG et al., 2016). Estruturas de copolímero de poliuretano e poliuréia sintetizados foram confirmadas e investigadas por meio de espectroscopia MIR (MIKHAILOVA; TAMBOURA; JIA, 2013).

Em outro estudo, uma série de resinas TCPU (poliuretanas fundidas e transparentes) foram sintetizadas a partir de diisocianato e a caracterização ocorreu por meio da espectroscopia MIR (FENG; YUSHENG; SHUHUI, 2005). Posteriormente, as amostras foram investigadas pelas técnicas termoanalíticas DSC e TG.

Muitos compostos a base de MDI podem reagir entre si formando vários oligômeros. Em muitos casos, após aquecimento, os isocianatos são convertidos a

carbodiimidas com liberação de dióxido de carbono (CAMPANI, 2009). Normalmente, os compostos que contêm isocianatos em sua estrutura química apresentam picos de grande intensidade na região entre as bandas de 2000 e 2280 cm^{-1} e as carbodiimidas podem ser identificadas com picos entre bandas de 2110 e 2135 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2005).

2.4 – ESTUDO CINÉTICO

O mecanismo de reação de alguns polímeros pode ser explicado a partir de estudos de cinética não-isotermal (VYAZOVKIN; SBIRRAZZUOLI, 2006). No presente trabalho fez-se um estudo de cinética não-isotermal de processo de polimerização e degradação do polímero MDI seguindo recomendações da ICTAC Kinetics Committee. Esse estudo cinético aliado às técnicas termoanalíticas e espectroscópicas MIR produziram resultados importantes que auxiliaram na compreensão do processo de polimerização de MDI, sugerindo a formação de grupos de carbodiimida na cadeia polimérica.

3 - OBJETIVOS

Por meio das técnicas termoanalíticas buscou-se investigar o comportamento térmico das amostras de fibras, resinas e chapas MDF e a partir dos resultados, apresentar propostas de melhoria ao processo de prensagem e polimerização dos adesivos visando aumentar a produtividade, diminuir custos de produção e melhorar a resistência mecânica dos painéis MDF.

3.1– ETAPAS A CUMPRIR

Por meio das técnicas termoanalíticas, investigar a estabilidade térmica das amostras de fibras (pura, UF e MF), monômeros e polímeros (UF, MF e MDI) e de chapas MDF (UF, MF e MDI).

Propor um mecanismo de polimerização das resinas UF, MF e MDI bem como identificar a estrutura química dos produtos dessas reações por meio da técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho médio em conjunto com as técnicas termoanalíticas (TG/DTG-DTA e DSC).

Realizar um estudo cinético da polimerização e degradação da resina MDI usando as recomendações da ICTAC.

Comparar os perfis de densidade das chapas e sua resistência mecânica interna com os resultados da estabilidade térmica de cada resina.

Após os resultados das análises, propor melhorias ao processo produtivo de painéis MDF (redução de custo e aumento da resistência mecânica dos painéis).

4 – EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - ANÁLISE TÉRMICA

4.1.1 – TERMOGRAVIMETRIA / TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (TG/DTG-DTA)

As curvas TG/DTG-DTA foram obtidas utilizando o equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3, cadinhos abertos de 70,0 μl de α -alumina com massa de amostras de aproximadamente 14,0 mg, razão de aquecimento de 10,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50,0 mL min^{-1} e intervalo de temperatura de 30,0 a 800,0 $^{\circ}\text{C}$.

4.1.2 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As análises DSC foram realizadas no equipamento Mettler - Toledo, modelo DSC 1 Stare System. As curvas de DSC foram obtidas utilizando cadinhos de 40,0 μL de alumínio fechados com tampas perfuradas, amostras com massa de aproximadamente 11,0 mg e razão de aquecimento de 10,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco e vazão de fluxo de 50,0 mL min^{-1} . Os procedimentos de aquecimento foram realizados entre 25,0 e 200,0 $^{\circ}\text{C}$ para todas as amostras exceto o polímero MDI onde aqueceu-se até 440,0 $^{\circ}\text{C}$.

4.2 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

Os espectros de MIR foram obtidos utilizando um espectrômetro Nicolet iS10 FT-IR com uma resolução de 4,0 cm^{-1} na região de 4000,0 a 600,0 cm^{-1} , com acessório para a refletância total atenuada (ATR) com cristal de germânio (Ge).

4.3 – DENSIDADE INTERNA

As medidas da densidade interna das amostras de painéis MDF foram obtidas com o equipamento GreconDax 5000 em 60,0Hz de frequência, velocidade de alimentação de 0,2 mm/s, intervalo de densidade de 500,0 a 1300,0 kg/m^3 com precisão de 0,5% e corpos de prova de 50,0mm x 50,0 mm x 15,0mm sendo 3 amostras por suporte.

4.4 – RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR

Os testes de resistência a tração perpendicular foram realizados na máquina IMAL-IB600 de acordo com a norma NBR 15316-3. Durante os testes, a temperatura da sala estava em 25,0 °C. Seis corpos de prova (50,0mm x50,0mm x 15,0mm) de cada amostra de chapa foram usados na determinação das propriedades físicas e mecânicas.

4.5 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As amostras de painéis MDF foram confeccionadas da seguinte forma: cortou-se uma amostra da chapa na saída da prensa com dimensões aproximadas de 50,0 mm x 2759,0 mm. Dividiu-se essa peça em seis partes iguais e retirou-se uma peça de 50,0 mm x 50,0 mm x 15,0 mm (comprimento, largura e espessura respectivamente) de cada uma dessas partes. A Figura 1 abaixo representa os cortes das amostras:

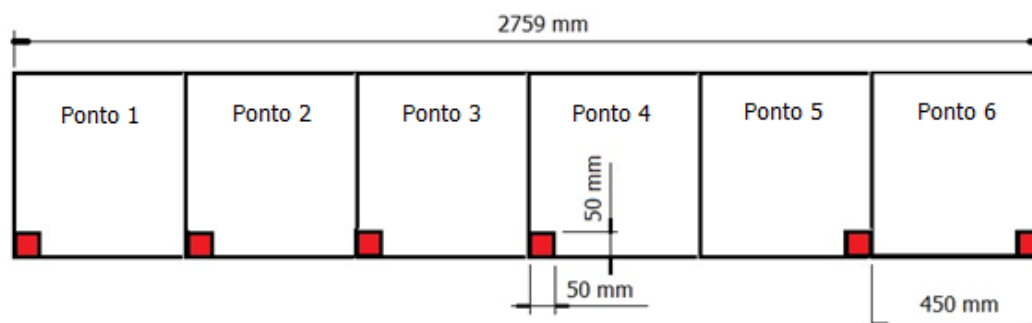


Figura 1 – Recortes para preparação dos corpos de prova

A Figura 2 mostra um corpo de prova de dimensão 50,0 mm x 50,0 mm que passa pela análise do perfil de densidade. O equipamento verifica a compactação ao longo da espessura, ou seja, de uma face a outra da amostra e exibe um gráfico com as densidades observadas. Nota-se que quanto mais próximo das faces maior é a densidade do material. A parte menos densa encontra-se no centro da chapa.

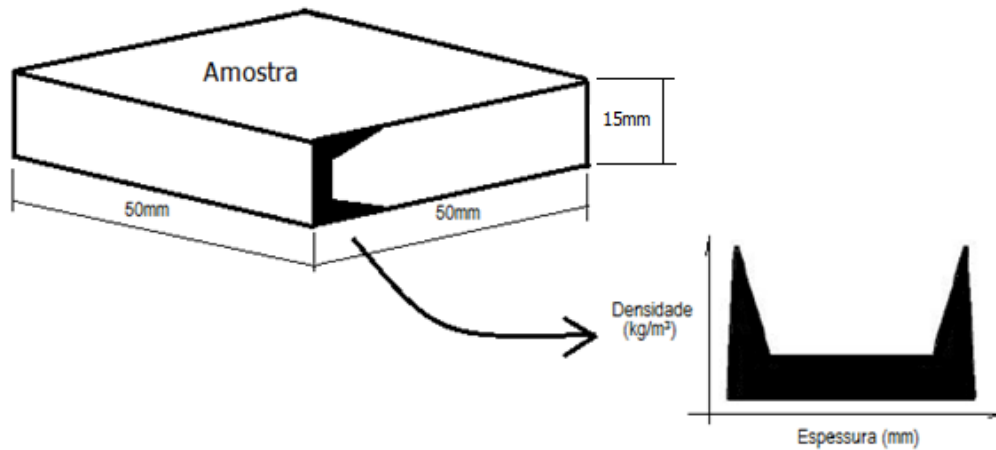


Figura 2 – Análise do perfil de densidade

4.6 – INTERPRETAÇÃO BÁSICA DO PERFIL DE DENSIDADE

O gráfico do perfil de densidade gerado permite prever os resultados na tração perpendicular. Por exemplo, a Figura 3 ilustra um perfil de densidade classificado como Não-Conforme. Os pontos 1 e 2 desse gráfico são exemplos de anomalias na compactação da chapa onde o ponto 1 indica baixa compactação normalmente provocado por excesso de pressão durante a etapa de degasagem ou despressurização. O ponto 2 exemplifica baixa compactação geralmente provocado por excesso de pressão no início da prensagem numa prensa contínua.

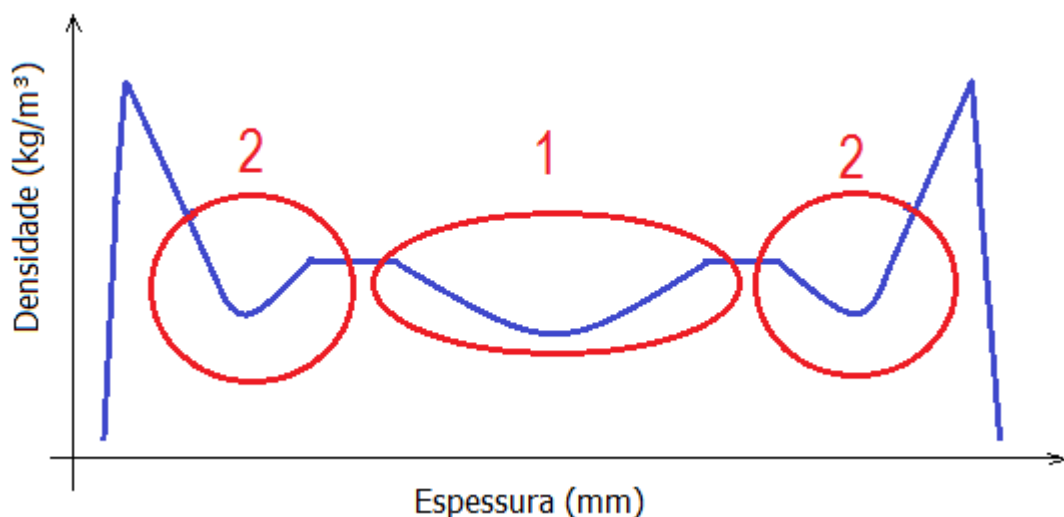


Figura 3 – Perfil de densidade Não-Conforme

O ponto 1 é um defeito gerado por excesso de pressão numa etapa própria para o alívio dela. Isso provoca descompactação, pois a resina ainda está em processo de polimerização e os vapores gerados necessitam ser liberados.

Fenômeno parecido ocorre no ponto 2 onde o excesso de calor e pressão no início da prensagem provoca aceleração na polimerização da resina numa etapa não adequada da prensagem. Os vapores liberados ficam presos e não são liberados devido ao excesso de pressão e acabam desfazendo todo o “trabalho” feito pela resina, ou seja, ocorrerá descompactação da massa de fibra e em muitos casos ocorre geração de bolhas e a chapa estoura. A cura ou polimerização da resina é desencadeada pelo calor e pela pressão que são diminuídos ao longo da prensagem, ou seja, calor e pressão demais provocam prejuízos a prensagem.

Vale lembrar que as anomalias citadas acima são apenas alguns dos desvios existentes. Por meio do perfil de densidade pode-se observar baixa densidade nas faces (bandas de densidade baixos), falta de cura no começo da prensagem, excesso de cura no centro da chapa, etc.

Por outro lado, quando os parâmetros de temperatura e pressão estão equilibrados, a resina se polimeriza o suficiente para consolidar as fibras e formar uma chapa bem compactada. A Figura 4 exemplifica um perfil de densidade classificado como “Conforme” ou um modelo perfeito onde admite-se que outros perfis reais tenham pequenas variações em relação a esse e não deixam de ser classificados como Conforme.

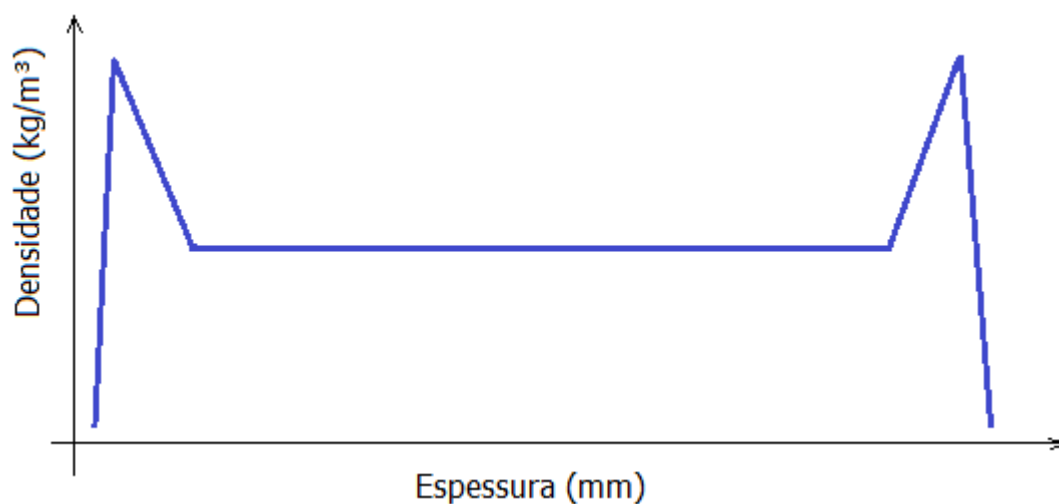


Figura 4 – Perfil de densidade Conforme

Desta forma, geralmente por meio do perfil de densidade pode-se prever os seguintes resultados na tração perpendicular:

- Perfil de densidade Conforme: a tração perpendicular tem grande chance de apresentar bons valores;
- Pontos 1 e 2 Não-Conforme: a tração perpendicular apresenta valores baixos nos pontos de 1 a 6 ao longo da largura da chapa conforme Figura 1;
- Somente ponto 1 Não-Conforme: a tração perpendicular apresenta valores baixos nos pontos 3 e 4 ao longo da largura da chapa conforme Figura 1;
- Somente ponto 2 Não-Conforme: a tração perpendicular apresenta valores baixos nos pontos 1, 2, 5 e 6 ao longo da largura da chapa conforme Figura 1.

4.7 – PARÂMETROS CINÉTICOS

O estudo cinético da polimerização e degradação da resina MDI foi realizado em condições não-isotermas e seguindo as recomendações do ICTAC. O mesmo equipamento e parâmetros descritos no item 4.1.1 foram utilizados, exceto para a razão de aquecimento onde usou-se os valores de 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 °C min⁻¹. Todos os dados foram processados usando o software Neo Trial NETZSCH kinetics.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – ANÁLISES TG/DTG-DTA E DSC EM AMOSTRAS UF

5.1.1 - FIBRA PURA

A Figura 5 mostra a curva TG/DTG-DTA da fibra pura de massa inicial igual a 11,1 mg. Conforme Tabela 1, a amostra perde 27,9% de massa referente a umidade até 123,0°C associado ao pico endotérmico presente na curva DSC (Figura 6) em 56,0 °C ($\Delta H = 89,9 \text{ J g}^{-1}$).

De acordo com a curva TG, a 2^o etapa de decomposição ocorre entre 206,0 e 345,0 °C onde perde 46,0% de massa sugerindo a polimerização natural da lignina e demais compostos da madeira. Tal evento está associado ao pico exotérmico próximo a 328,0 °C conforme curva DTA. Conforme Klock e Andrade (2013), a lignina, a hemicelulose e a celulose podem ser classificadas como polímeros naturais que, sob efeito de calor, agem como aglutinante (adesivo termoplástico) devido ao amolecimento e interdifusão de suas cadeias poliméricas.

Na 3^o etapa de decomposição, entre 345,0 e 479,0 °C, a curva TG mostra perda de 22,8% de massa onde sugere-se início da oxidação de compostos orgânicos como celulose e lignina. Esse evento está associado ao pico exotérmico presente em 443,0 °C conforme curva DTA. Observa-se resíduo de 3,3% referente a cinzas.

Em vários processos industriais, chapas de fibra de madeira de eucalipto com espessuras de 3,0 mm se consolidam sob condições adequadas de calor e pressão. Desta forma, a lignina funciona como um ligante natural sem a necessidade de adição de resinas sintéticas (ARAÚJO JUNIOR, 2014).

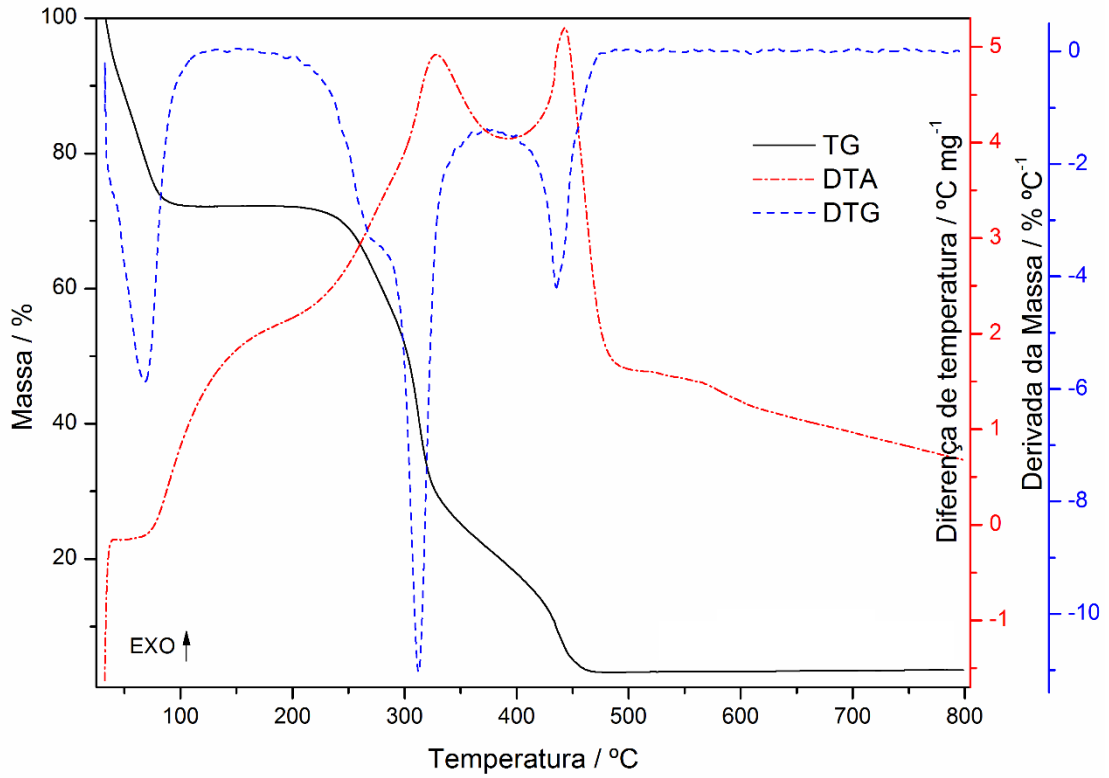


Figura 5 – Curvas TG/DTG-DTA da fibra pura

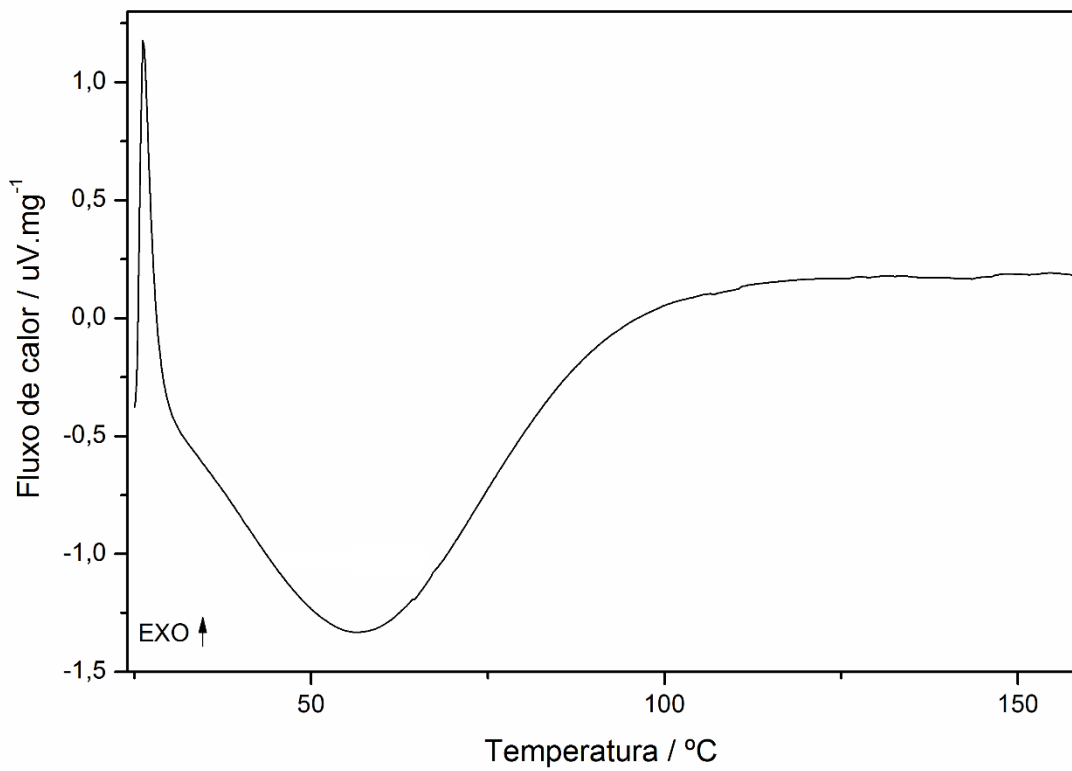


Figura 6 – Curva DSC da fibra pura

Tabela 1 – Decomposição das amostras UF

Amostras	Variáveis	Etapas			Resíduo (%)
		1º	2º	3º	
Fibra Pura	θ °C	30,0 - 123,0	206,0 - 345,0	345,0 - 479,0	
	Perda/%	27,9	46,0	22,8	3,5
	Pico/°C	↑42,0	↑328,0	↑443,0	
Chip	θ °C	30,0 - 100,0	218,0 - 336,0	336,0 - 514,0	
	Perda/%	6,9	53,3	36,7	2,9
	Pico/°C	-	-	↑339,0/↑470,0	
Fibra UF	θ °C	30,0 - 119,0	181,0 - 357,0	357,0 - 533,0	
	Perda/%	6,2	59,4	30,4	4
	Pico/°C	↓34,2	↑331,0	↑453,0	
Monômero UF	θ °C	30,0 - 162,0	162,0 - 350,0	350,0 - 798,0	
	Perda/%	38,1	42,9	15,0	4,1
	Pico/°C	↓86,0	↑284,0	↑512,0	
Polímero UF	θ °C	30,0 - 389,0	389,0 - 678,0	-	
	Perda/%	75,5	23,7	-	0,8
	Pico/°C	-	↑500,0/↑659,0	-	
Chapa UF	θ °C	30,0 - 113,0	189,0 - 360,0	360,0 - 534,0	
	Perda/%	5,7	62,4	29,9	2,1
	Pico/°C	↓64,0	↑330,0	↑463,0	

Endo ↓ / Exo ↑

5.1.2 - FIBRA UF

A Figura 7 mostra a curva TG-DTA da fibra UF de massa inicial igual a 10,5 mg. Conforme Tabela 1, a amostra perde 6,2% de massa referente a umidade até 119 °C. Esse evento está associado ao pico endotérmico em 34,2 °C presente na curva DTA. Este evento também pode ser visto na curva DSC sob a forma de pico endotérmico em 62,0 °C ($\Delta H = 85,0 \text{ J g}^{-1}$) conforme Figura 8.

Entre 181,0 e 357,0 °C, a curva TG mostra perda de 59,4% de massa onde sugere-se a liberação de água de composição e polimerização da resina e da lignina natural presente na fibra de eucalipto. Este evento está associado ao pico exotérmico característico presente em 331,0 °C conforme curva DTA.

Entre 357,0 e 533°C, a curva TG mostra perda de 30,4% de massa referente a oxidação da amostra associado ao pico exotérmico em 453,4 °C na curva DTA. Obtém-se resíduo de 4,0% referente a cinzas e impurezas inorgânicas como óxido de silício presentes no processo de fabricação.

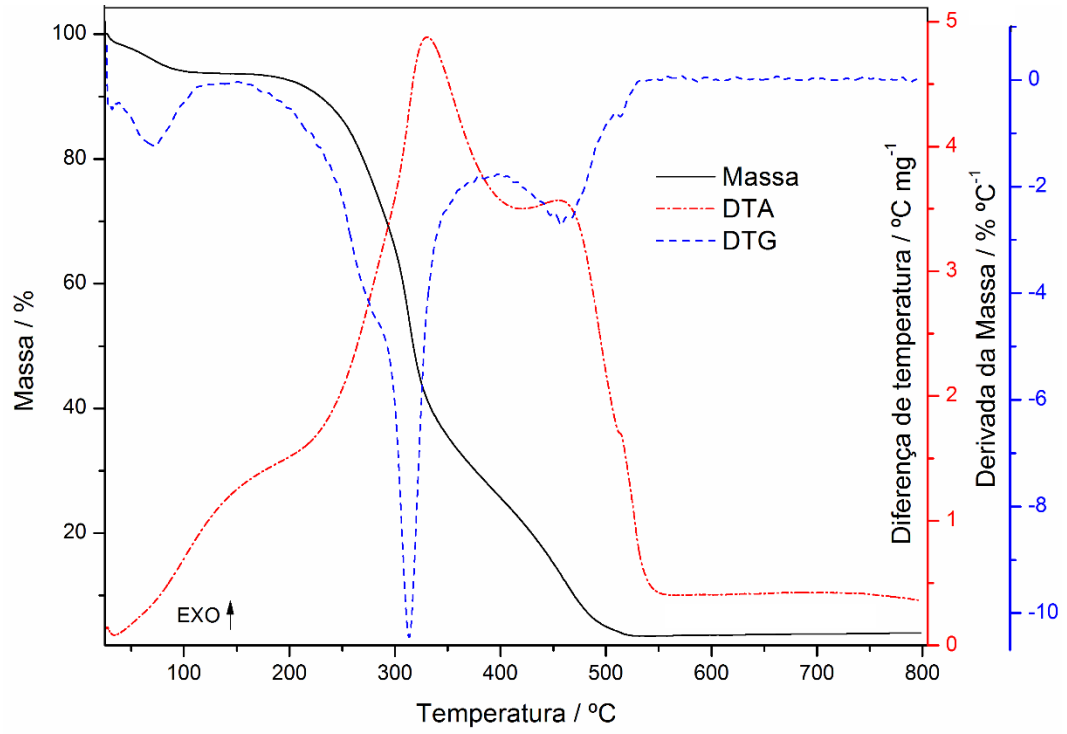


Figura 7 - Curvas TG/DTG-DTA da fibra UF

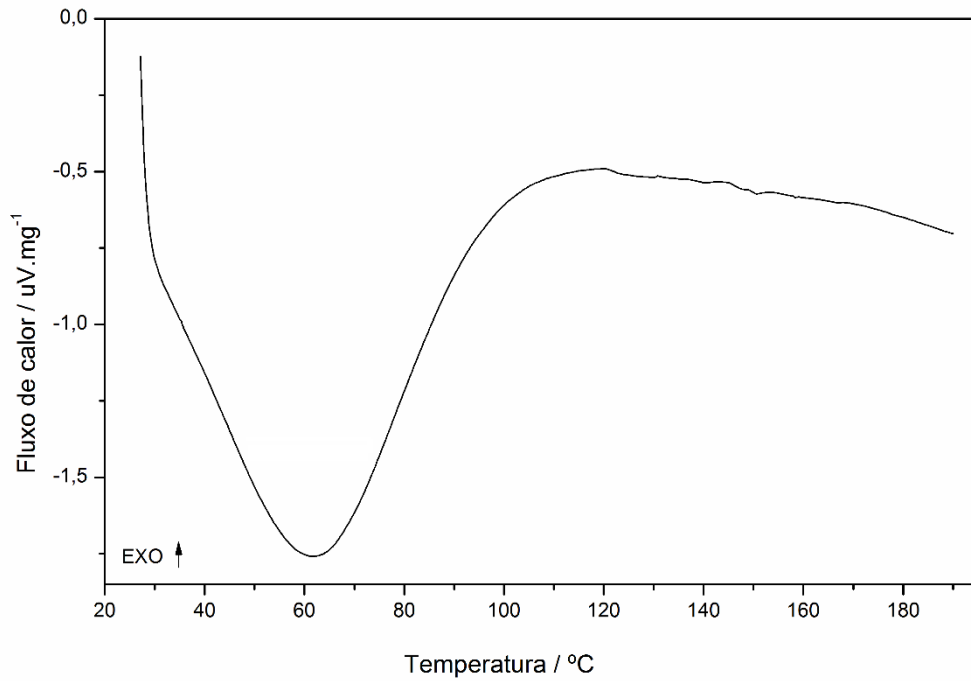


Figura 8 - Curva DSC da fibra UF

5.1.3 – MONÔMERO (mUF) E POLÍMERO (pUF)

Conforme a curva TG/DTG-DTA do monômero UF na Figura 9, a amostra não apresenta nenhuma faixa de estabilidade térmica, pois desde o início do aquecimento apresenta perda constante de massa. Conforme a Tabela 1, a amostra com massa inicial de 11,8 mg perde 38,1% de massa entre 30,0 e 162,0 °C referente a desidratação e volatilização de excesso de formaldeído conforme evidenciado em teste qualitativo em chapa de aquecimento. Esse evento está associado ao pico endotérmico em 87°C ($\Delta H = 225,2 \text{ J g}^{-1}$) da curva DSC na Figura 10.

Entre 162,0 e 350,0 °C, a curva TG mostra perda de 42,9% de massa onde sugere-se a perda de água de composição e polimerização da resina. Esse evento está associado ao pico exotérmico característico na curva DTA em 284,0 °C.

Por fim, entre 350, e 798,0 °C, a curva TG mostra perda de 15,0% de massa referente a oxidação da matéria orgânica. Esse evento está associado ao pico exotérmico em 512,0 °C da curva DTA. O resíduo final é de 4,0% referente a cinzas.

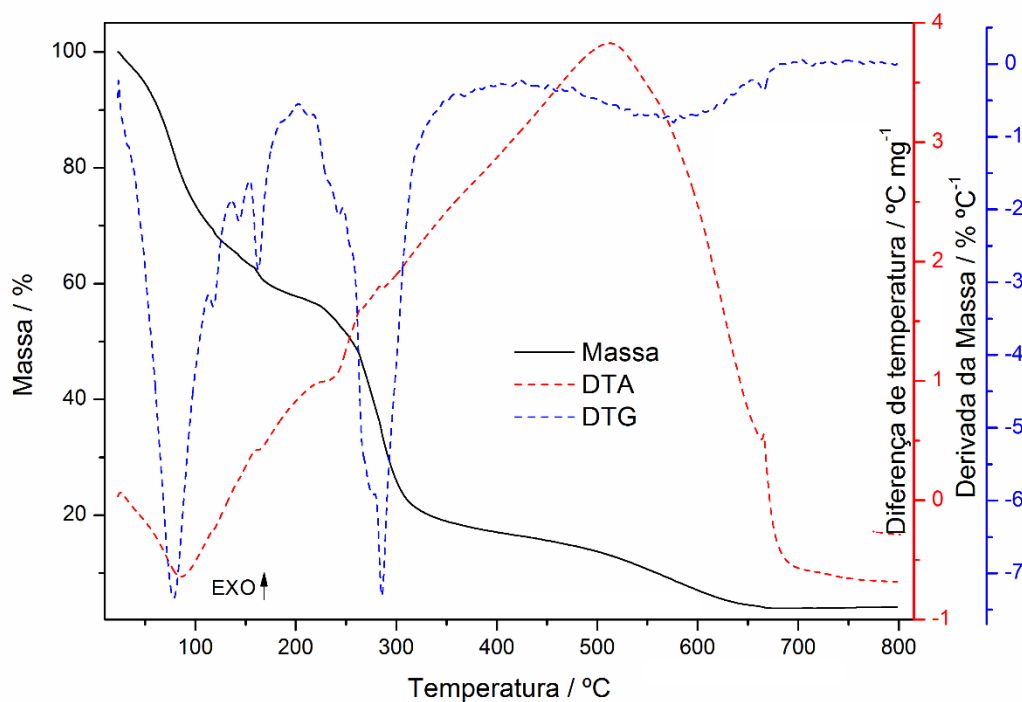


Figura 9 - Curva TG/DTG-DTA do mUF

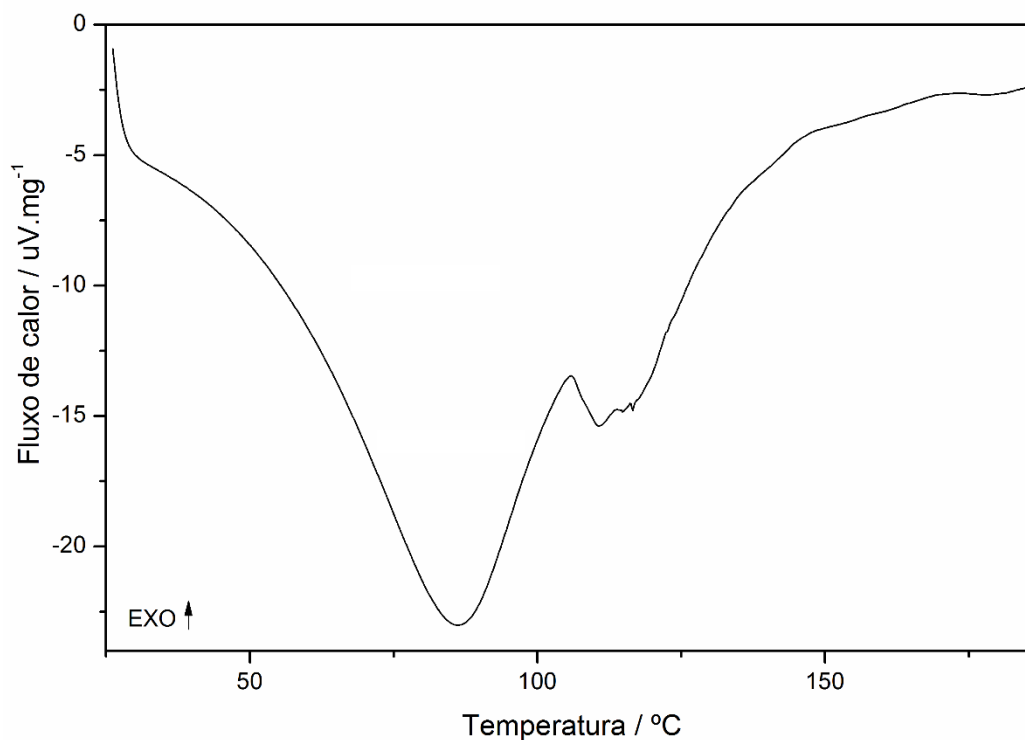


Figura 10 - Curva DSC do mUF

Coletou-se num béquer aproximadamente 10,0 mL da amostra do monômero UF para teste no aparelho de ponto de fusão visando análise qualitativa. Observou-se que próximo a 140,0 °C se inicia a evaporação e formação de condensado na placa de Petri. Tal fenômeno se intensifica próximo a 160,0 °C. Sugere-se que seja desidratação da amostra e volatilização de formaldeído em excesso. Com o aumento da temperatura, próximo de 170,0 °C observou-se formação de muitas bolhas e o gás liberado tem odor irritante e pungente de formol.

Conforme comparação entre as curvas TG do monômero e polímero UF com massas iniciais de 11,8 e 11,3 mg respectivamente, pode-se observar na Figura 11 que o polímero UF também apresenta nova perda de massa referente a 75,5% durante o aquecimento entre 30,0 e 355,0 °C.

Como proposta de melhoria ao processo sugeriu-se o aumento de temperatura na prensa de 230,0 para 235,0 °C nas duas primeiras zonas de aquecimento e também aumento da umidade da fibra de 7,5 para 8,5 %. Na prática observou-se que tais propostas melhoraram a transferência de calor para o interior da chapa. Assim, a polimerização da resina foi otimizada e aumentou a resistência mecânica durante os testes de tração perpendicular. As melhorias sugeridas corroboram os fatos observados no processo de prensagem na indústria, pois

muitas vezes as chapas apresentam melhoria significativa nos testes de tração perpendicular após vários dias no estoque. Os monômeros residuais se polimerizam e tendem a aumentar a resistência mecânica da chapa MDF.

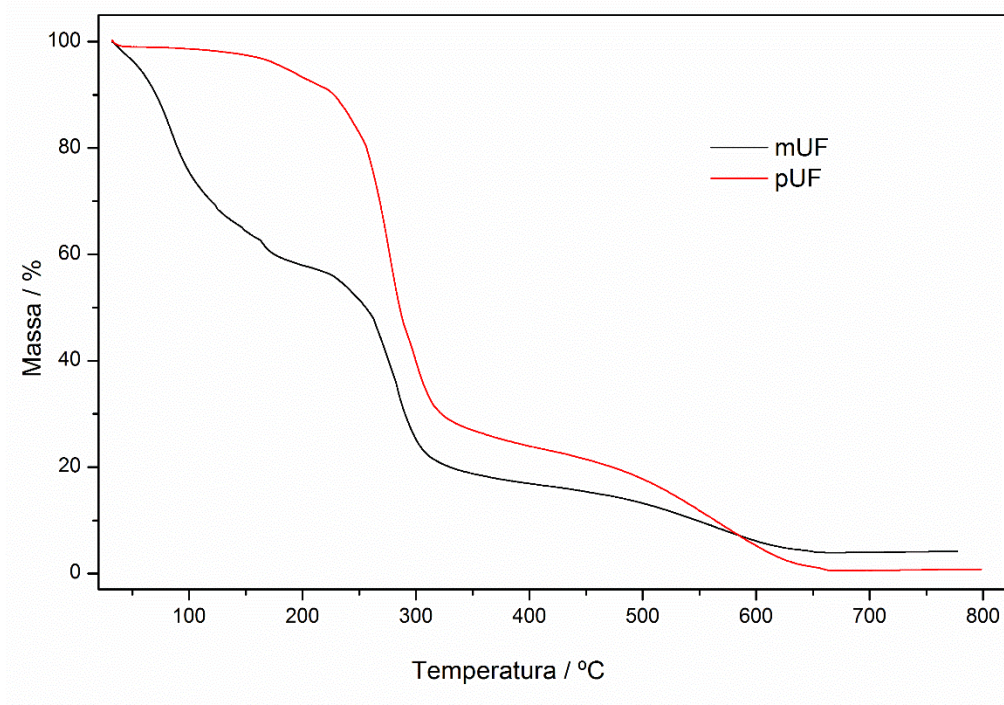


Figura 11 – Comparação entre curvas TG do mUF e pUF

5.1.3.1 – PROPOSTA REACIONAL DA RESINA UF

As análises das curvas TG/DTG-DTA e DSC contribuíram na proposta do mecanismo de polimerização mostrado na Figura 12. Em meio ácido e sob influência de calor, a molécula de formol é protonada e favorece o ataque nucleofílico da uréia ao carbono do formol (LESSMANN, 2008). A hidrogenação deixa o formol temporariamente com carga positiva no oxigênio (1º Etapa). Isso favorece o ataque nucleofílico do nitrogênio da uréia ao carbono (2º Etapa). Assim, numa reação do tipo SN₂, a molécula de água dá lugar à outra molécula de uréia (3º Etapa). Na 4º Etapa, a molécula livre de água conclui a polimerização.

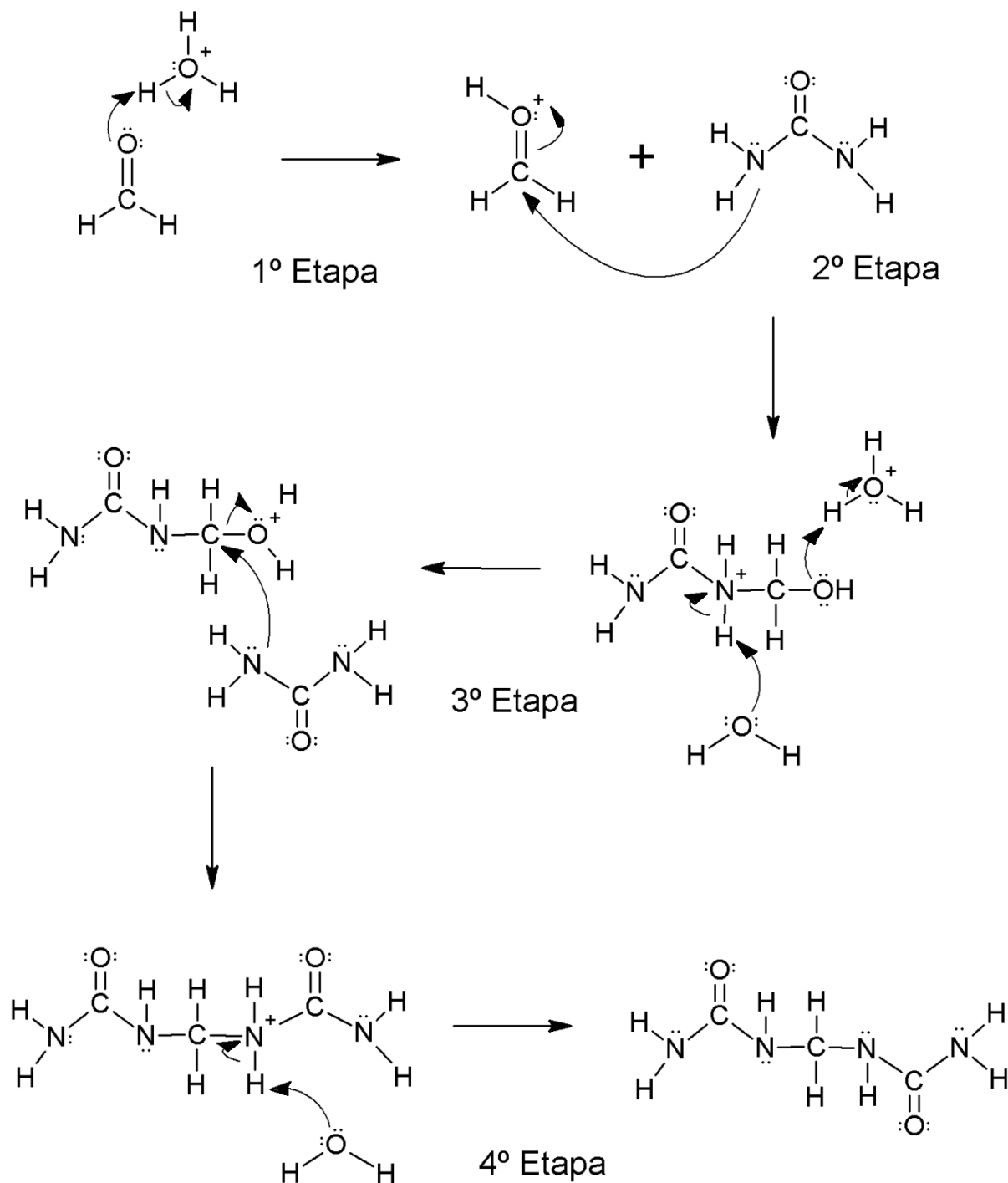


Figura 12 – Proposta reacional de polimerização da resina UF

5.1.4 - CHAPA UF

A curva TG mostra que entre 30,0 e 113,0 °C, a chapa UF perde 5,7% de massa referente a umidade residual e está associada ao pico endotérmico em 64,3°C da curva DTA da Figura 13. O pico endotérmico na curva DSC em 58,0 °C ($\Delta H = 74,3 \text{ J g}^{-1}$) também sugere essa forma de desidratação (Figura 14).

Na curva TG, entre 189,0 e 360,0°C, observa-se a perda 62,4% de massa onde sugere-se a volatilização e polimerização de resíduos de UF. Esta perda de massa está associada ao pico exotérmico característico em 330,0 °C da curva DTA.

No intervalo de 360,0 e 534,0 °C, a curva TG mostra perda de 29,9% de massa referente à oxidação da amostra. Esse evento está associado ao pico exotérmico em 463,0 °C da curva DTA. A massa inicial da amostra foi de 10,3 mg e formou-se resíduo final de 2,1% referente a cinzas.

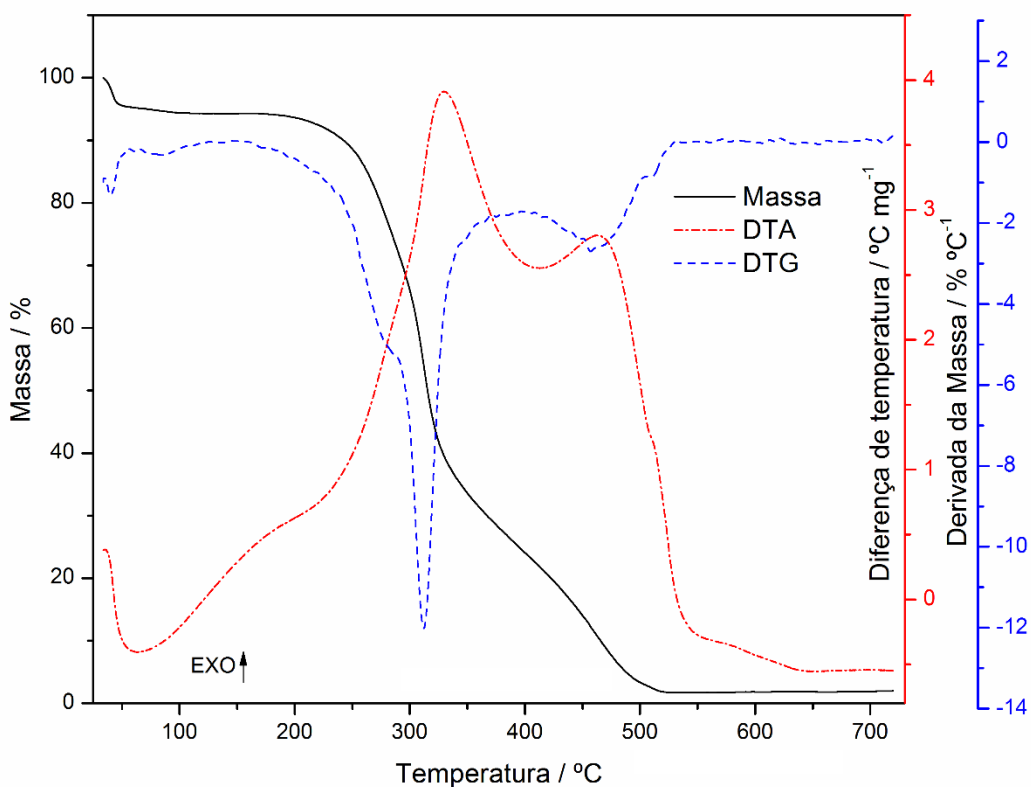


Figura 13 - Curva TG/DTG-DTA da chapa UF

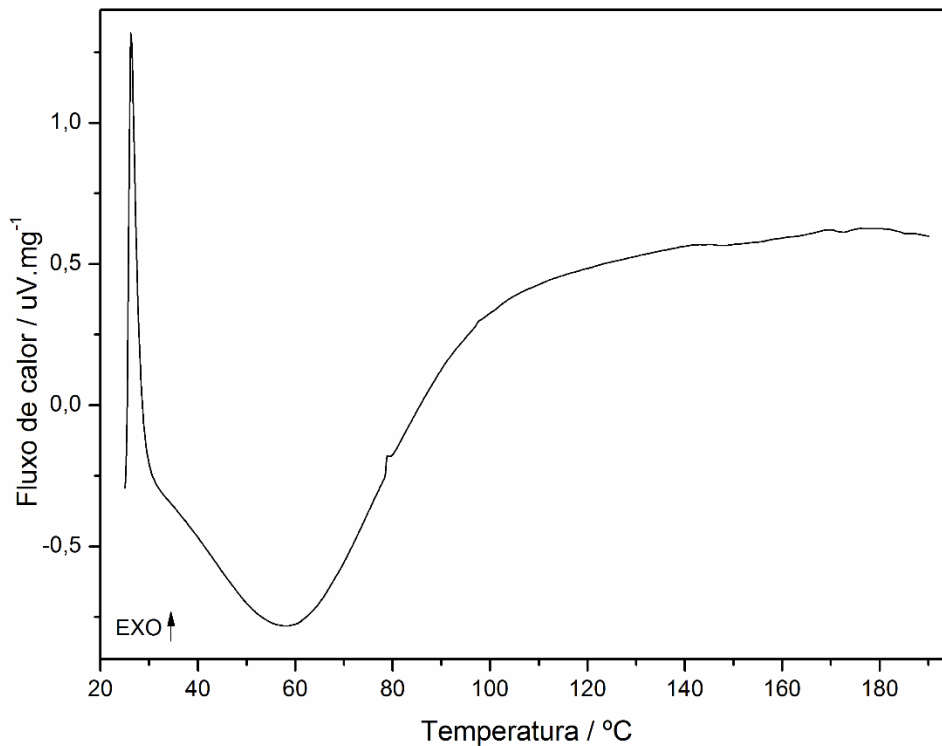


Figura 14 - Curva DSC da chapa UF

5.1.5 – TESTES DE TRAÇÃO PERPENDICULAR (TP) EM CHAPAS UF

Durante a realização dos testes mecânicos, normalmente a análise do perfil de densidade antecede o teste de tração perpendicular. Assim, a partir do gráfico gerado no perfil de densidade pode-se deduzir o que a chapa apresentará em relação a resistência a tração perpendicular. Todas as amostras de chapas usadas nos ensaios de resistência mecânica possuem 15,0 mm de espessura.

5.1.5.1 - CHAPA UF COM RESULTADO CONFORME

A Figura 15 mostra o resultado do teste de perfil de densidade realizado na mesma amostra. Observa-se que a densidade mínima foi 630,5 Kg/m³ e 91,2% de densidade média. Esse percentual indica alto grau de consolidação da amostra, ou seja, boa compactação da massa durante o processo de prensagem e polimerização do adesivo UF. Observa-se também que não há deficiência na consolidação ou falta de cura (1) no centro da chapa e nem excesso de cura (2) do adesivo. A dosagem de resina UF (adesivo) da amostra foi de 13,0% (m/m) e 210,0 mm/s de velocidade de produção. Nota-se que as variáveis estão adequadas e permitiram obter um painel bem consolidado conforme observado no gráfico de perfil de densidade. Enfim, a massa da amostra está bem compactada.

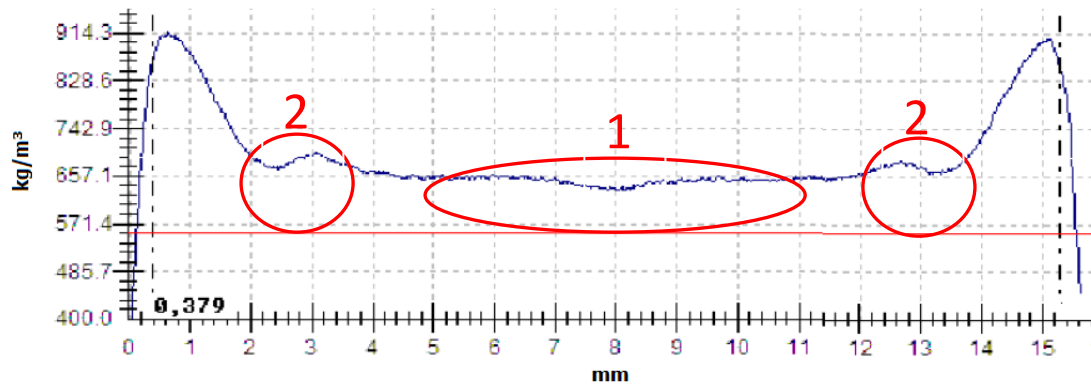


Figura 15 – Perfil de densidade chapa UF Conforme

A Tabela 2 mostra o resultado do teste de tração perpendicular da amostra de chapa MDF encolada com adesivo UF. Coletaram-se seis pontos ao longo da largura de um painel para fazer os testes de tração perpendicular (resistência interna). Pode-se observar bons resultados visto que os valores dos pontos de 1 a 6 estão acima do mínimo especificado pelas Condições de Fabricação (CF) da empresa, cujo valor é 7,6 Kg/cm², ou seja, os resultados estão conforme especificação.

Tabela2 – Tração perpendicular Chapa UF Conforme

AMOSTRAS	DENSIDADE (kg/m ³)	FORÇA (kg)	TRAÇÃO PERPENDICULAR (kg/cm ²)
1	726,0	265,6	10,6
2	705,0	262,9	10,8
3	704,0	228,9	9,4
4	691,0	239,7	9,5
5	690,0	246,6	10,2
6	709,0	280,3	11,4
MÉDIA	704,0	217,0	10,3

5.1.5.2 - CHAPA UF COM RESULTADO NÃO CONFORME

A Figura 16 mostra o resultado do teste de perfil de densidade realizado nessa amostra. Observa-se que a densidade mínima foi 608,3 Kg/m³ e 85,7% de densidade média. Em comparação a chapa em conformidade, esse percentual indica baixo grau de consolidação da amostra, ou seja, o grau de compactação da massa foi baixo durante o processo de prensagem e polimerização do adesivo UF. Observa-se grande deficiência na consolidação ou falta de cura (1) no centro da

chapa. Nota-se também excesso de cura (2) do adesivo. A dosagem de resina UF (adesivo) dessa amostra foi a mesma da chapa anterior, mas com 220,0 mm/s de velocidade de produção. Nota-se que as variáveis não estão adequadas e houve prejuízo à consolidação da chapa. A resina não se polimerizou completamente e não houve compactação da massa de fibra. Nota-se também excesso de cura no início da prensagem causado pelo excesso de pressão hidráulica. Para melhorar tais efeitos pode-se diminuir a pressão no início e no meio da prensagem e aumentar a umidade da fibra para facilitar a transferência de calor e otimizar a polimerização da resina UF. Em último caso, pode-se reduzir a velocidade da prensa. Enfim, a massa da amostra não está bem compactada.

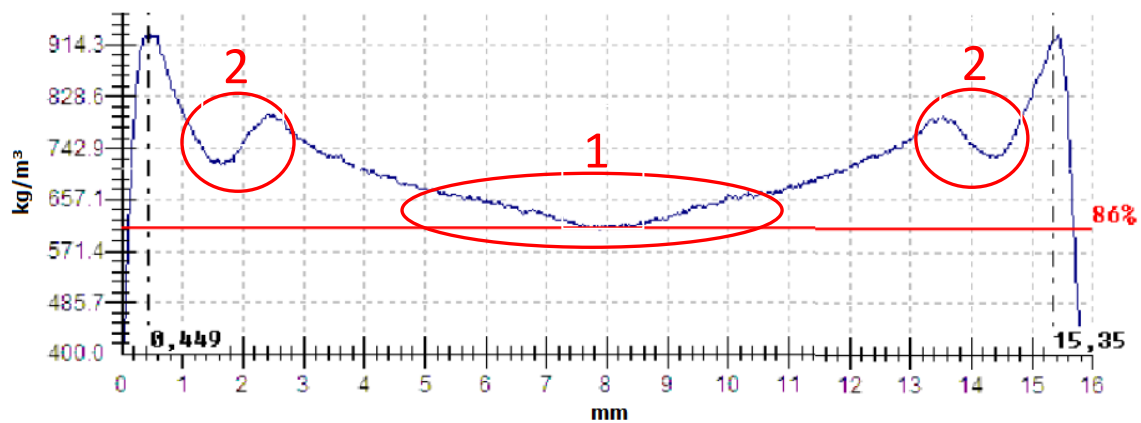


Figura 16 – Perfil de densidade chapa UF Não-Conforme

A Tabela 3 mostra o resultado do teste de tração perpendicular de outra amostra de chapa com resina UF. Novamente coletaram-se seis pontos ao longo da largura de outro painel para repetir os testes de tração perpendicular (resistência interna). Podem-se observar resultados fora do padrão, pois os valores dos pontos de 1 a 6 ficaram abaixo do mínimo especificado pela CF da empresa (7,6 Kg/cm²). Nota-se que as anomalias observadas nos pontos 1 e 2 do perfil de densidade já previam que a tração perpendicular seria baixa em todos os pontos. Os resultados classificam a chapa como Não-Conforme.

Tabela3 - Tração perpendicular Chapa UF Não-Conforme

AMOSTRAS	DENSIDADE (kg/m ³)	FORÇA (kg)	TRAÇÃO PERPENDICULAR (kg/cm ²)
1	717,0	135,6	5,3
2	700,0	93,0	3,7
3	708,0	119,1	4,7
4	713,0	104,0	4,1
5	719,0	152,7	6,1
6	704,0	128,3	5,1
MÉDIA	710,0	122,1	4,8

5.2 - ANÁLISES TG/DTG-DTA E DSC EM AMOSTRAS MF

5.2.1 - FIBRA MF

A Figura 17 mostra a curva TG/DTG-DTA da amostra de fibra MF com massa inicial de 10,4 mg. Entre 30,0 e 119,0 °C, a fibra MF perde 5,8% de massa referente a umidade. Esta perda está associada ao pico endotérmico presente na curva DSC em 61,8 °C ($\Delta H = 89,3 \text{ J g}^{-1}$) conforme Figura 18.

Conforme Tabela 4, entre 166,0 e 399,0 °C, a curva TG mostra perda de 68,5% de massa onde sugere-se a liberação de água de composição e polimerização da resina e da lignina natural presente na fibra de eucalipto. Esse evento está associado ao pico exotérmico característico presente em 326,0 °C conforme curva DTA (Figura 17).

Entre 399,0 e 545,0 °C, a curva TG mostra perda de 22,8% de massa referente a oxidação da amostra. Esse evento está associado ao pico exotérmico em 448,0 °C conforme curva DTA. Forma-se resíduo de 2,9% referente a cinzas e impurezas inorgânicas como óxido de silício presentes no processo de fabricação.

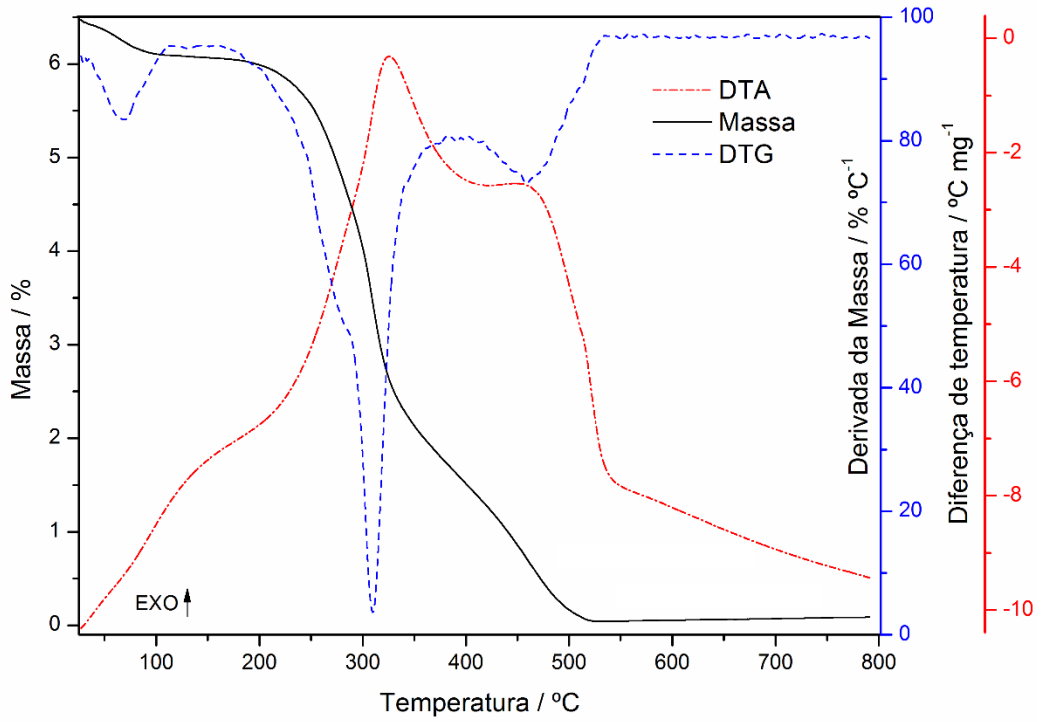


Figura 17 - Curva TG/DTG-DTA da fibra MF

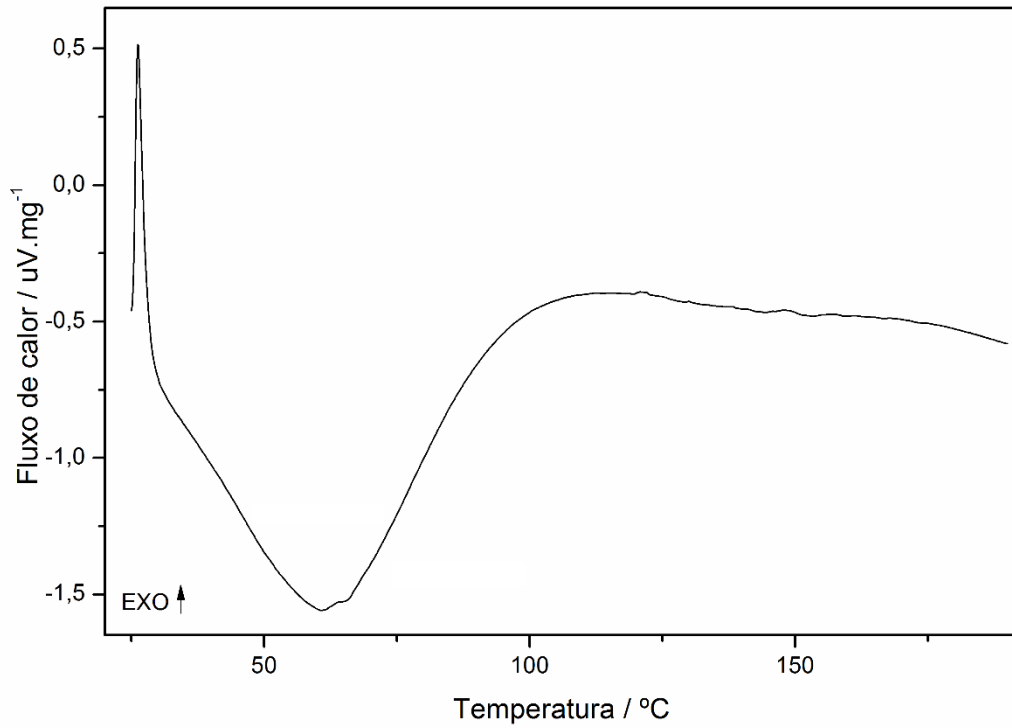


Figura 18 - Curva DSC da fibra MF

5.2.2 - MONÔMERO (mMF) E POLÍMERO (pMF)

Semelhante a amostra mUF, o monômero MF encontra-se no estado aquoso e a Figura 19 mostra a curva TG/DTG-DTA do mMF com massa inicial de 14,7 mg.

Conforme a Tabela 4, a amostra perde 44,4% de massa onde sugere-se a desidratação e volatilização de excesso de formaldeído entre 30,0 e 170,0. Esse evento está associado ao pico endotérmico em 90,0 °C ($\Delta H = 303,0 \text{ J g}^{-1}$) presente na curva DSC da Figura 20. A curva DTA (Figura 19) também evidencia essa perda de massa com um pico endotérmico em 89,2 °C.

A partir de 115,0 °C observam-se pequenos picos exotérmicos na curva DSC sugerindo o início precoce da polimerização da resina. A polimerização se intensifica entre 315,0 e 402,0 °C conforme curva TG, onde a amostra perde 16,3% de massa referente a água de composição e polimerização da resina associado ao pico exotérmico na curva DTA em 358,0 °C.

Por fim, entre 402,0 a 798,0°C, a curva TG mostra perda de 27,6% de massa referente a oxidação final associado ao pico exotérmico em 640,2 °C conforme curva DTA. Observa-se resíduo final de 3,8% referente a cinzas.

Semelhante à análise visual da amostra de monômero UF, aqueceu-se num béquer a amostra de monômero MF para observação dos fenômenos e como já era esperado, os fenômenos físicos foram muito semelhantes.

Tabela 4 – Decomposição das amostras MF

Amostras	Variáveis	Etapas				Resíduo (%)
		1º	2º	3º	4º	
Fibra MF	θ °C	30,0 - 119,0	166,0 - 399,0	399,0 - 545,0	-	
	Perda/%	5,8	68,5	22,8	-	2,9
	Pico/°C	-	↑326	↑448,0	-	
Monômero MF	θ °C	30,0 - 170,0	170,0 - 315,0	315,0 - 402,0	402,0 - 798,0	
	Perda/%	44,4	7,9	16,3	27,6	3,9
	Pico/°C	↓89,0 / ↑125,0	↑170,0	↑358,0	↑640,0	
Polímero MF	θ °C	30,0 - 263,0	263,0 - 396,0	396,0 - 736,0	-	
	Perda/%	15,7	29,3	54,0	-	1,0
	Pico/°C	↑27,0 / ↓46,0	↑358,0	↑619,0	-	
Chapa MF	θ °C	30,0 - 115,0	178,0 - 393,0	393,0 - 549,0	-	
	Perda/%	7,0	62,6	28,6	-	1,8
	Pico/°C	* 42,0 - 100,0	↑339,0	↑470,0	-	

Endo ↓ / Exo ↑ / * endoterma

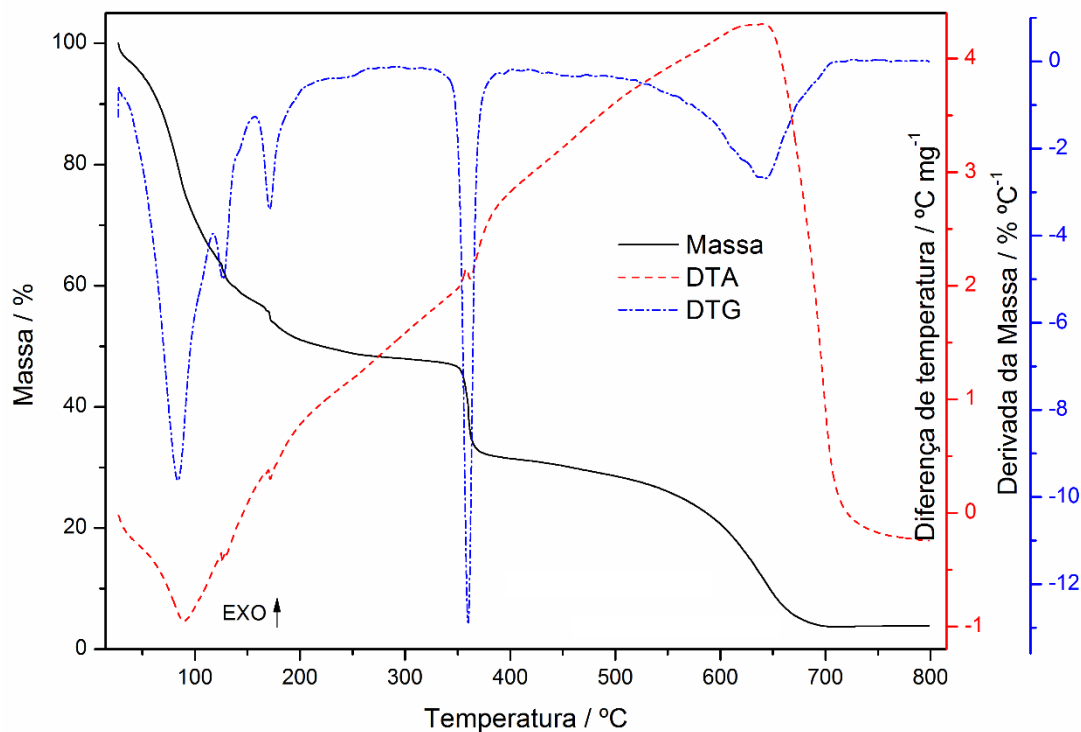


Figura 19 – Curva TG/DTG-DTA do mMF

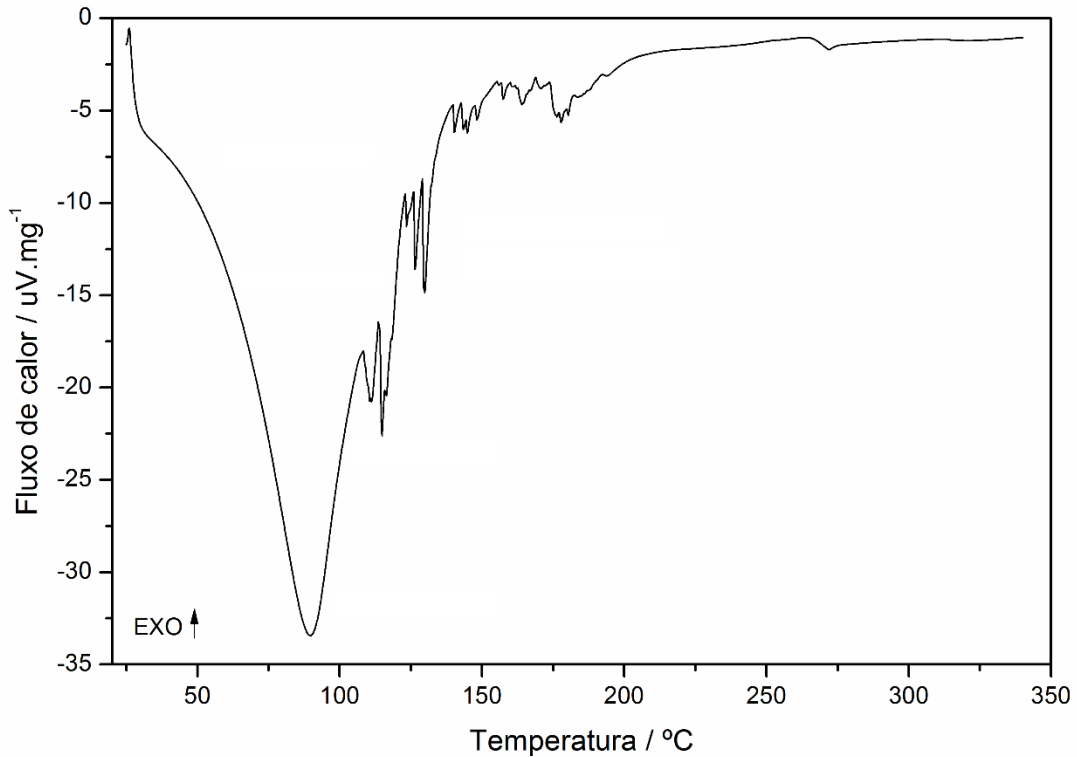


Figura 20 – Curva DSC do mMF

A Figura 21 mostra a comparação entre as curvas TG do monômero e polímero MF com massa iniciais de 14,7 e 10,9 mg respectivamente. Semelhante ao polímero UF visto anteriormente, o polímero MF formado novamente perde 15,1% de massa entre 30,0 e 370,0°C referente a volatilização e polimerização do resíduo de formaldeído sugerindo que nem todos os monômeros foram polimerizados completamente. Tal fato confirma as observações no ambiente industrial, pois as chapas recém-prensadas com resina MF também apresentam continuidade de cura da resina enquanto estão no estoque. A exemplo da resina uréia-formaldeído, como proposta de melhoria ao processo, aumentou-se a temperatura da prensa de 230,0 para 235,0 °C e também se aumentou a umidade da fibra de 8,5 para 9,0%. Os resultados foram satisfatórios, ou seja, os testes de tração perpendicular apresentaram bons resultados.

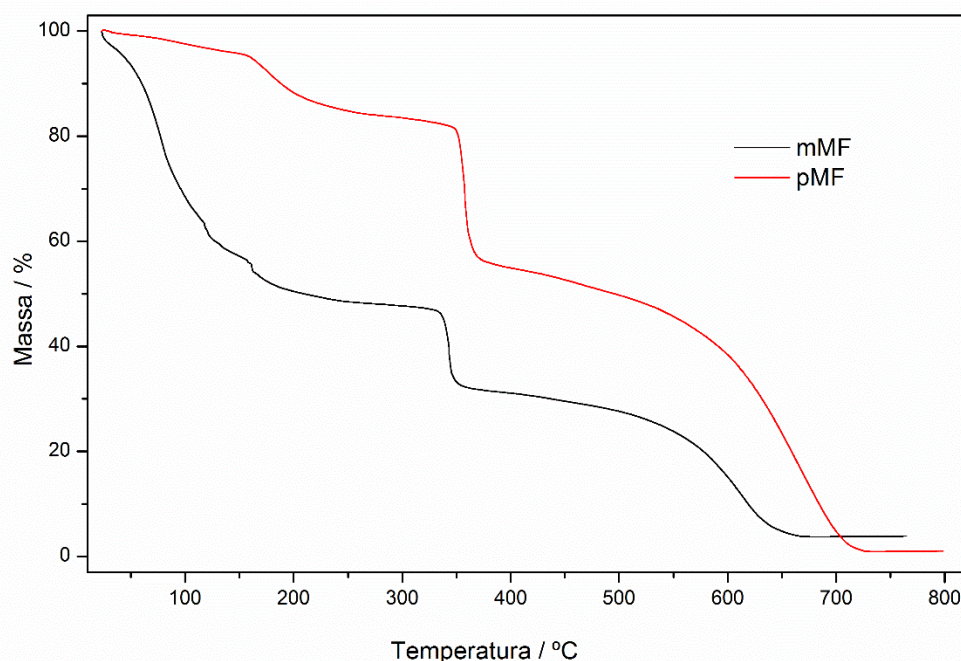


Figura 21 – Comparação entre curvas TG do mMF e pMF

5.2.2.1 – PROPOSTA REACIONAL RESINA MF

As análises das curvas TG/DTG-DTA e DSC contribuíram na proposta do mecanismo de polimerização mostrado na Figura 22. Sugere-se que, em meio ácido e sob ação do calor fornecido pela prensa, as moléculas de formol são protonadas e o carbono carbonílico fica susceptível ao ataque nucleofílico do nitrogênio da melamina gerando de forma concertada o produto metilol melamina.

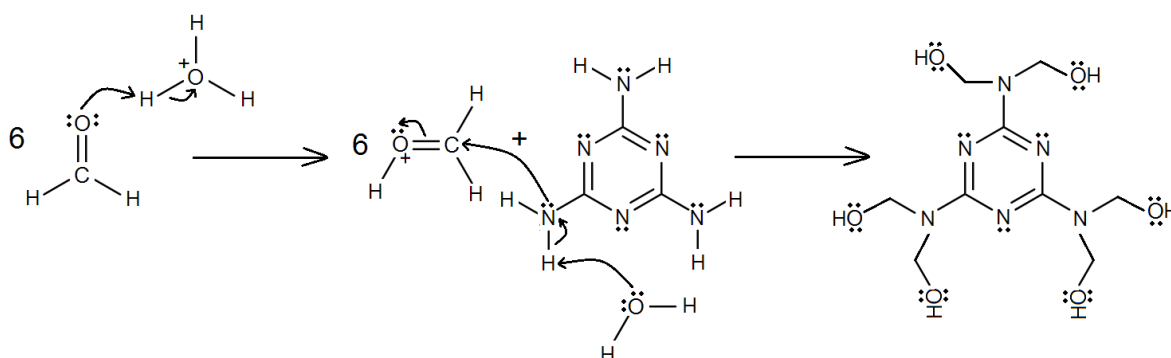


Figura 22 – Proposta reacional de polimerização da resina MF

5.2.3 – CURVAS TG/DTG-DTA DE FIBRAS PURA, UF E MF

A Figura 23 mostra a comparação entre as curvas TG das amostras de fibras pura, UF e MF com massas iniciais de 11,1 mg, 10,5 mg e 10,4 mg respectivamente. Observa-se que as amostras de fibra UF e MF apresentam perdas de massa semelhantes entre si sob a forma de umidade (desidratação) e formaldeído até aproximadamente 120,0 °C. Por outro lado, observa-se que a amostra de fibra pura perde 28,0% de massa também devido a desidratação.

Conforme curva TG, até 100,0 °C, a desidratação da fibra pura ocorre com maior intensidade em relação as demais fibras encoladas. Provavelmente isso ocorre devido a ausência do polímero UF ou MF na composição química da amostra. Todas as amostras de fibra possuem ligações covalentes e interações intermoleculares do tipo Van der Waals, porém de forma mais acentuada nas fibras UF e MF devido a presença de uréia e melamina-formaldeído.

Após a desidratação, as amostras de fibra UF e MF apresentam comportamento térmico semelhante. Por outro lado, a curva TG da fibra pura apresenta decomposições com temperaturas mais baixas em relação as curvas das fibras UF e MF. Sugere-se que isso também ocorre devido a composição química das amostras.

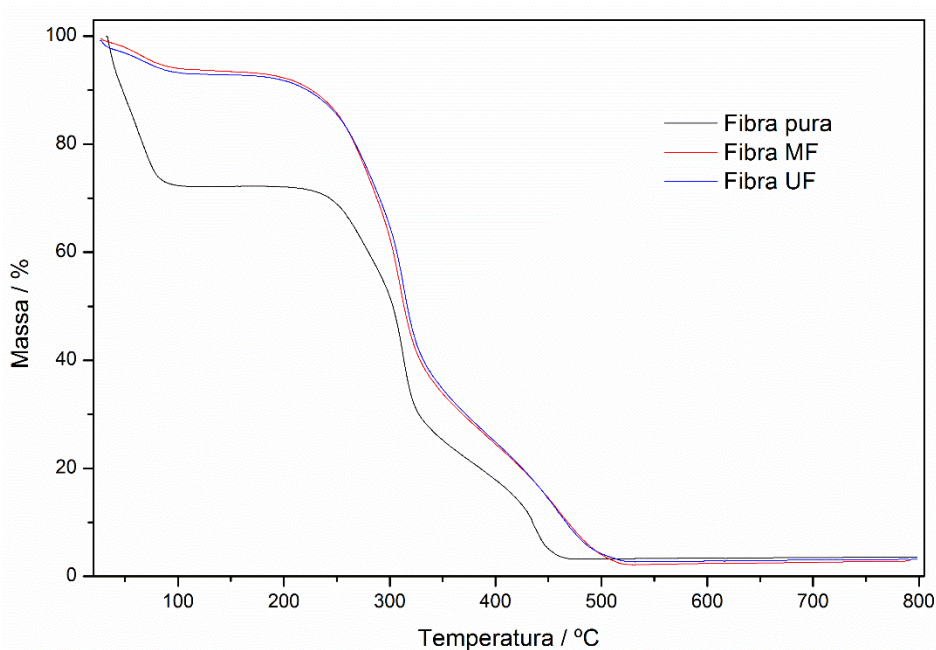


Figura 23 – Comparação entre curvas TG das fibras pura, UF e MF

5.2.4 - CHAPA MF

Conforme Tabela 4, entre 30,0 e 115,0 °C, a amostra perde 7,0% de massa referente a umidade residual. Esse evento está associado a endoterma presente na curva DTA entre 42,0 e 100,0 °C da Figura 24. A curva DSC presente na Figura 25 também evidencia essa desidratação com pico endotérmico em 64,0 °C ($\Delta H = 105,1 \text{ J g}^{-1}$). Entre 178,0 e 393,0 °C, a amostra perde 62,6% de massa onde sugere-se a volatilização e polimerização de resíduos de MF associado ao pico exotérmico em 338,0 °C conforme curva DTA. Entre 393,0 e 549,0 °C, a amostra perde 28,6% de massa referente a oxidação da amostra associado ao pico exotérmico em 469,8 °C conforme curva DTA. A massa inicial da amostra foi de 11,0 mg e formou-se resíduo de 1,8% referente a cinzas.

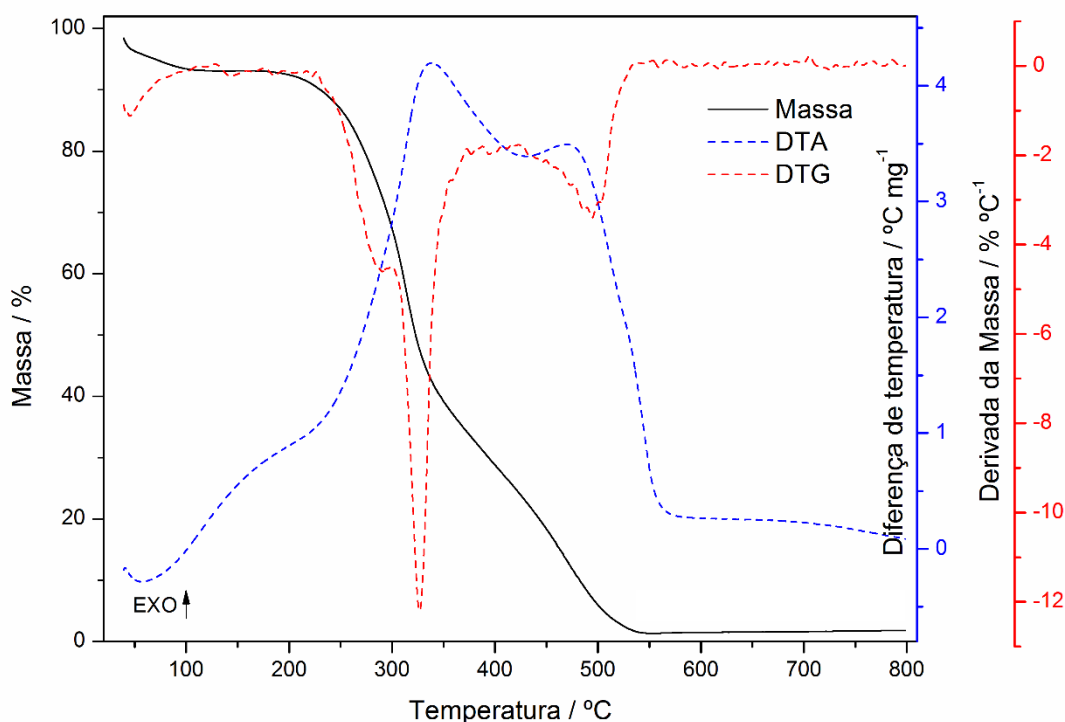


Figura 24 – Curva TG/DTG-DTA da chapa MF

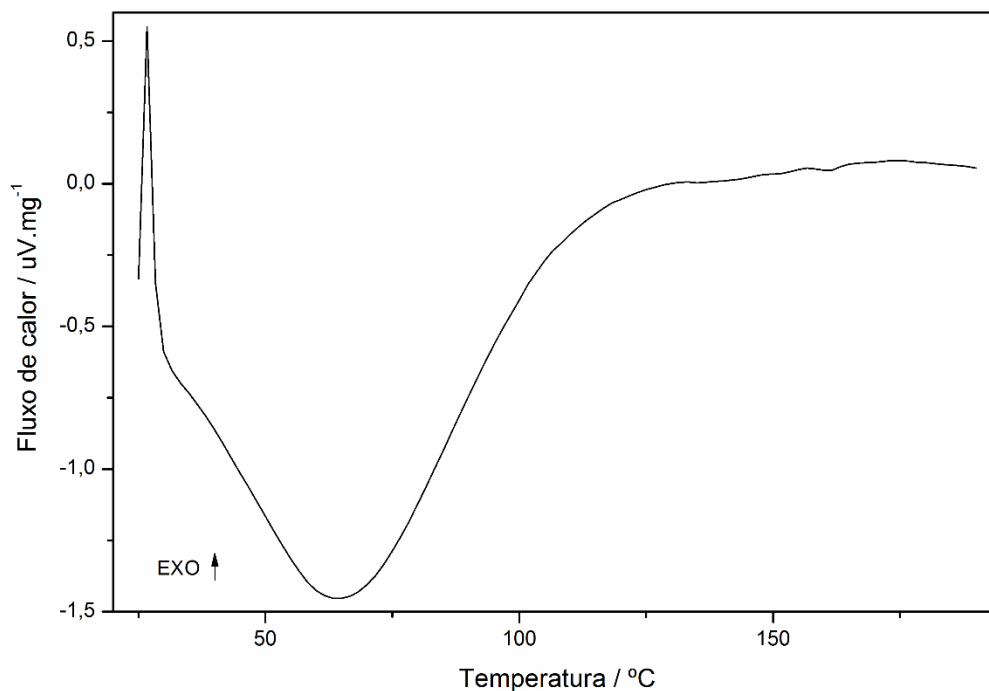


Figura 25 – Curva DSC da chapa MF

5.2.5 – TESTES DE TRAÇÃO PERPENDICULAR (TP) EM CHAPAS MF

5.2.5.1 - CHAPA MF COM RESULTADO CONFORME

A Figura 26 mostra o resultado do teste de perfil de densidade realizado na amostra de chapa com resina MF. Observa-se que a densidade mínima foi 647,7 kg/m³ e 90,7% de densidade média. Esse percentual indica alto grau de consolidação da amostra, ou seja, boa compactação da massa durante o processo de prensagem e polimerização do adesivo MF. Observa-se também que não há deficiência na consolidação ou falta de cura (1) no centro da chapa e nem excesso de cura (2) do adesivo.

A dosagem de resina MF (adesivo) da amostra foi de 13,3% (m/m) e 190,0 mm/s de velocidade de produção. Nota-se que as variáveis estão adequadas e permitiram obter um painel bem consolidado conforme observado no gráfico de perfil de densidade. Enfim, a massa da amostra está bem compactada.

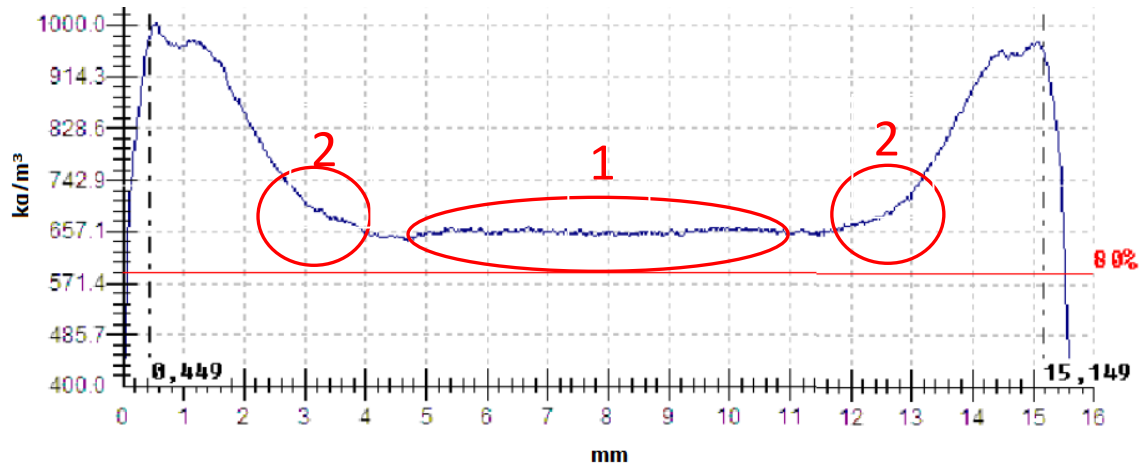


Figura 26 – Perfil de densidade da chapa MF Conforme

A Tabela 5 mostra o resultado do teste de tração perpendicular da mesma amostra. Coletaram-se seis pontos ao longo da largura de um painel para fazer os testes de tração perpendicular (resistência interna). Podem-se observar bons resultados visto que os valores dos pontos de 1 a 6 estão acima do mínimo especificado pela CF da empresa, cujo valor é 7,6 Kg/cm², ou seja, os resultados classificam a chapa como “Conforme”.

Tabela5 - Tração perpendicular Chapa MF Conforme

Amostras	Densidade (kg/m ³)	Força (kg)	Tração perpendicular (kg/cm ²)
1	734,0	252,5	9,9
2	720,0	231,8	9,3
3	710,0	217,7	8,7
4	714,0	210,8	8,3
5	723,0	235,1	9,4
6	712,0	192,5	7,8
MÉDIA	719,0	223,4	8,9

5.2.5.2 - CHAPA MF COM RESULTADO NÃO-CONFORME

A Figura 27 mostra o resultado do teste de perfil de densidade realizado em outra amostra de chapa MDF com resina MF. Observa-se que a densidade mínima foi 602,4 kg/m³ e 85,0% de densidade média. Em comparação a chapa boa, esse percentual indica baixo grau de consolidação da amostra, ou seja, o grau de compactação da massa foi baixo durante o processo de prensagem e polimerização

do adesivo UF. Observa-se grande deficiência na consolidação ou falta de cura (1) no centro da chapa.

A dosagem de resina MF (adesivo) dessa amostra foi a mesma da chapa anterior, mas com 220,0 mm/s de velocidade de produção. Nota-se que as variáveis não estão adequadas e houve prejuízo à consolidação da chapa. A resina não polimerizou por completo e não houve boa compactação da massa de fibra.

Nota-se também excesso de cura no início da prensagem causado pelo excesso de pressão. Para melhorar tais efeitos pode-se diminuir a pressão hidráulica no início e no meio da prensagem, pois o excesso de pressão nesses pontos prejudica a polimerização da resina. Enfim, a massa da amostra não está bem compactada.

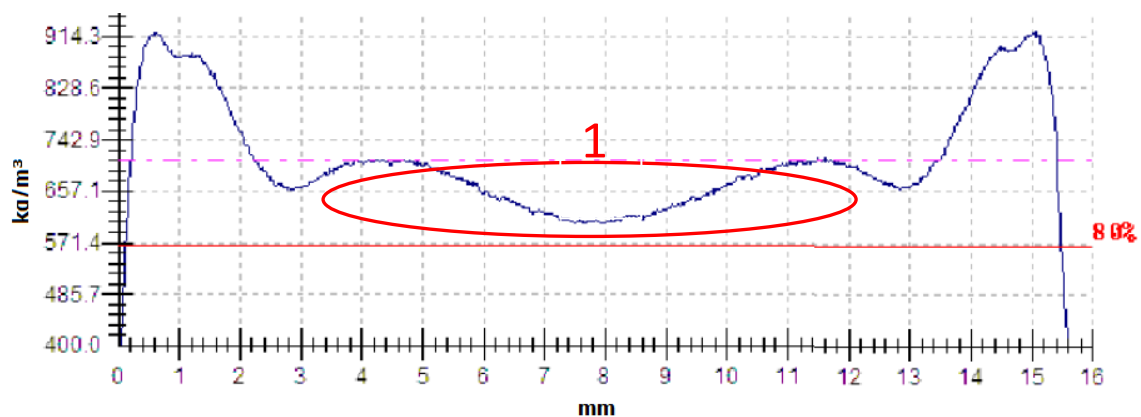


Figura 27 – Perfil de densidade da chapa MF Não-Conforme

A Tabela 6 mostra o resultado do teste de tração perpendicular da mesma amostra. Novamente coletaram-se seis pontos ao longo da largura realização dos testes de tração perpendicular (resistência interna). Pode-se observar resultados ruins, pois os valores dos pontos 3 e 4 ficaram abaixo do mínimo especificado pela CF da empresa (7,6 Kg/cm²). Nota-se que a anomalia observada no ponto 1 do perfil de densidade já previa tração perpendicular baixa nesses pontos. Os resultados classificam a chapa como “Não-Conforme”.

Tabela6 - Tração perpendicular Chapa MF Não-Conforme

AMOSTRAS	DENSIDADE (kg/m ³)	FORÇA (kg)	TRAÇÃO PERPENDICULAR (kg/cm ²)
1	720,0	264,4	10,5
2	711,0	242,8	9,8
3	704,0	179,0	7,4
4	709,0	179,5	7,1
5	709,0	210,4	8,5
6	689,0	243,0	10,1
MÉDIA	707,0	219,9	8,9

5.3 – ANÁLISES TG/DTG-DTA E DSC EM AMOSTRAS MDI

5.3.1 – MONÔMERO (mMDI) E POLÍMERO (pMDI)

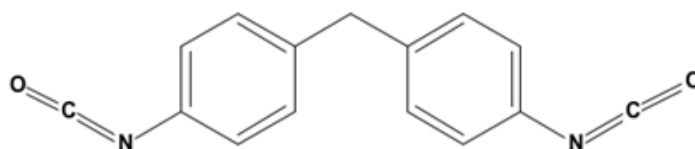


Figura 28 – 4,4' – Metileno difenil diisocianato

Em relação aos demais adesivos, o mMDI apresenta boa estabilidade térmica até 180,0°C conforme observado na curva TG/DTG-DTA da Figura 29. Conforme Tabela 7, entre 180,0 e 347,0°C, a amostra perde 35,6% de massa referente a volatilização de dióxido de carbono conforme sugerido na reação mais adiante (Figura 38). Essa perda de massa está associada ao pico exotérmico em 296,0 °C presente na curva DTA. A formação de CO₂ ocorre em função da polimerização da resina onde sugere-se a formação de carbodiimidas (SATO et al., 2011).

Entre 460,0 e 569,0°C, a curva TG mostra perda de 15,6% de massa referente a etapa inicial de oxidação do polímero formado na degradação anterior. Esta perda de massa está associada a exoterma entre 500,0 e 566,0 °C presente na curva DTA. Entre 569,0 e 739,0°C, a curva TG mostra perda de 47,8% de massa referente a oxidação final da amostra associada ao pico exotérmico em 630,0 °C conforme curva DTA. A massa inicial foi de 13,8 mg e observou-se resíduo de 1,0%.

Tabela 7 – Decomposição das amostras MDI

Amostras	Variáveis	Etapas			Resíduo (%)
		1º	2º	3º	
Monômero MDI	θ °C	180,0 - 347,0	460,0 - 569,0	569,0 - 739,0	1,0
	Perda/%	35,6	15,6	47,8	
	Pico/°C	↑296,0	* 500,0 - 566,0	↑630,0	
Polímero MDI	θ °C	189,0 - 365,0	365,0 - 559,0	559,0 - 798,0	1,8
	Perda/%	17,4	21,1	59,7	
	Pico/°C	↑262,0	↑541,0	↑629,0	
Chapa MDI	θ °C	30,0 - 108,0	183,0 - 359,0	359,0 - 514,0	3,2
	Perda/%	5,9	60,7	33,4	
	Pico/°C	** 30,0 - 85,0	↑328,0	↑461,0	

DTA: Endo ↓/ Exo ↑/ * Exoterma /**Endoterma

A massa molar teórica referente a perda de 35,6% de voláteis liberados durante o aquecimento da resina MDI até 347,2 °C equivale a 89,1 g/mol. A massa TG equivale a 88,0 g/mol e observou-se erro aceitável de 1,1%. Assim, com o aquecimento da amostra, sugere-se a liberação de duas moléculas de dióxido de carbono na 1º etapa de perda de massa da amostra. O cálculo detalhado encontra-se no Apêndice A.

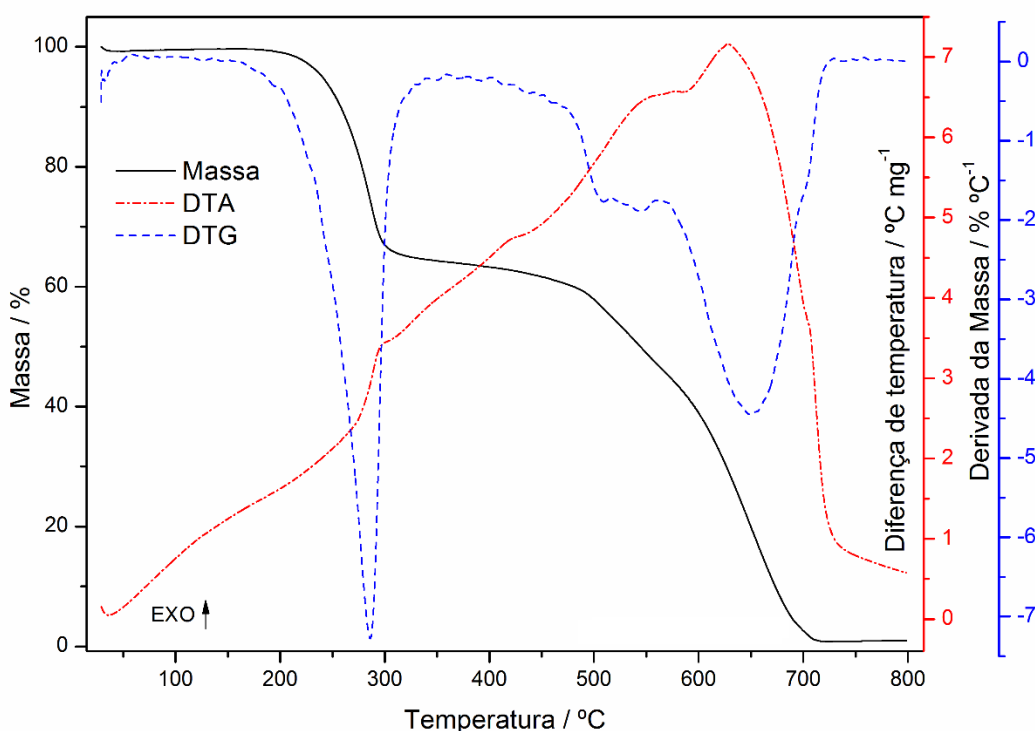


Figura 29 – Curva TG/DTG-DTA do mMDI

Na curva DSC presente na Figura 30 são observados dois picos exotérmicos entre 295,0°C ($\Delta H = 19,2 \text{ J g}^{-1}$) e 330,0°C ($\Delta H = 47,2 \text{ J g}^{-1}$) que sugerem a oxidação do CO formando CO₂. O evento exotérmico em 428,0 °C ($\Delta H = 65,3 \text{ J g}^{-1}$) sugere a oxidação da amostra e a conversão em cinzas.

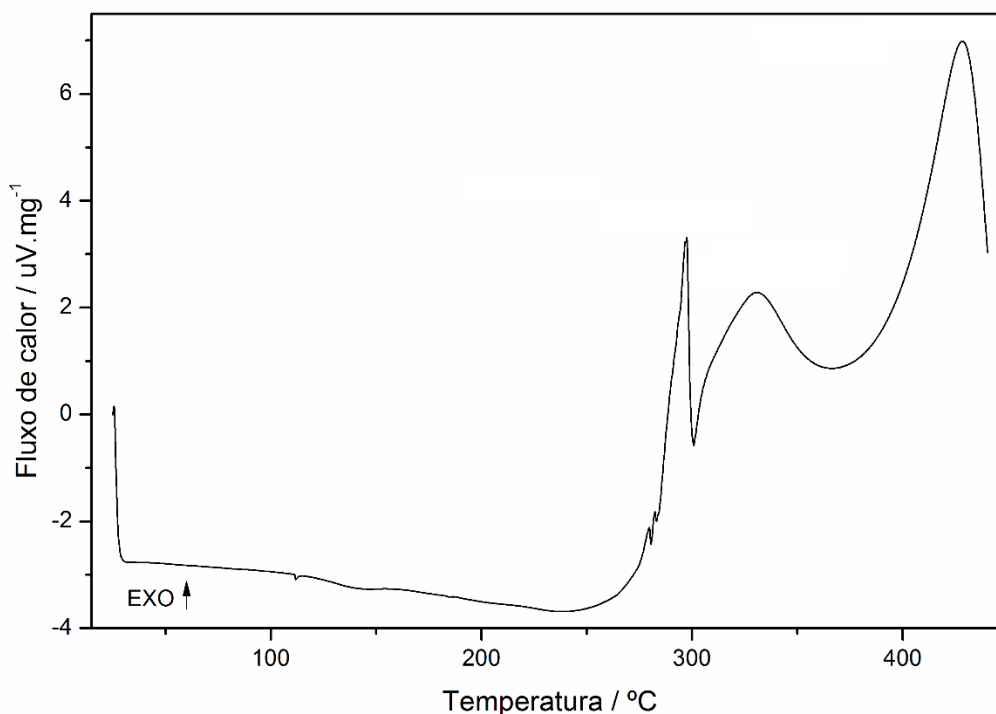


Figura 30 – Curva DSC do mMDI

Coletou-se um pouco da amostra de mMDI e aqueceu-a no aparelho de ponto de fusão até a temperatura final da sua polimerização conforme curva TG (350,0 °C) para obter o produto pMDI. A Figura 31 mostra a comparação entre as curvas TG do monômero e polímero MDI obtido. A curva TG da amostra pMDI mostra nova perda de massa de aproximadamente 17,4% entre 189,0 e 365,0°C onde sugere-se a volatilização de CO₂, evidenciando que a polimerização não foi completa. Tal fato também pode ser observado no cotidiano industrial, pois as chapas recém-prensadas com resina MDI apresentam retardo na cura e resquícios de monômeros.

A temperatura usada atualmente na prensa industrial para essa resina (220,0 °C) é insuficiente para promover a polimerização total visto que mesmo após 350,0 °C (final da 2ª etapa curva TG), o polímero formado apresentou nova perda de massa sob a forma de CO₂. Durante a cura da chapa no estoque, algumas amostras foram retiradas e analisadas onde se observou aumento dos valores de tração perpendicular durante os testes mecânicos. A melhoria na tração perpendicular

deve-se a continuidade da polimerização da chapa mesmo numa temperatura ambiente.

Tais fatos apontam a necessidade de ajustes no processo de prensagem como o aumento de temperatura e pressão hidráulica e aumento da umidade da fibra encolada com mMDI. Vários testes foram feitos na linha de produção aplicando as propostas acima, onde aumentou-se a temperatura da prensa até 225,0 °C nas duas primeiras zonas de aquecimento, aumentou-se a umidade da fibra de 8,0 para 9,0 % e por fim o aumentou-se a pressão hidráulica no início da prensagem. Houve melhoria significativa na polimerização da resina e as chapas apresentaram ótimos resultados nos testes de resistência mecânica melhorando também o rendimento de qualidade visto que o índice de chapas com bolhas ou defeitos semelhantes diminuiu. Vale lembrar que se trata de produção piloto (teste) e outras melhorias ainda podem ser aplicadas.

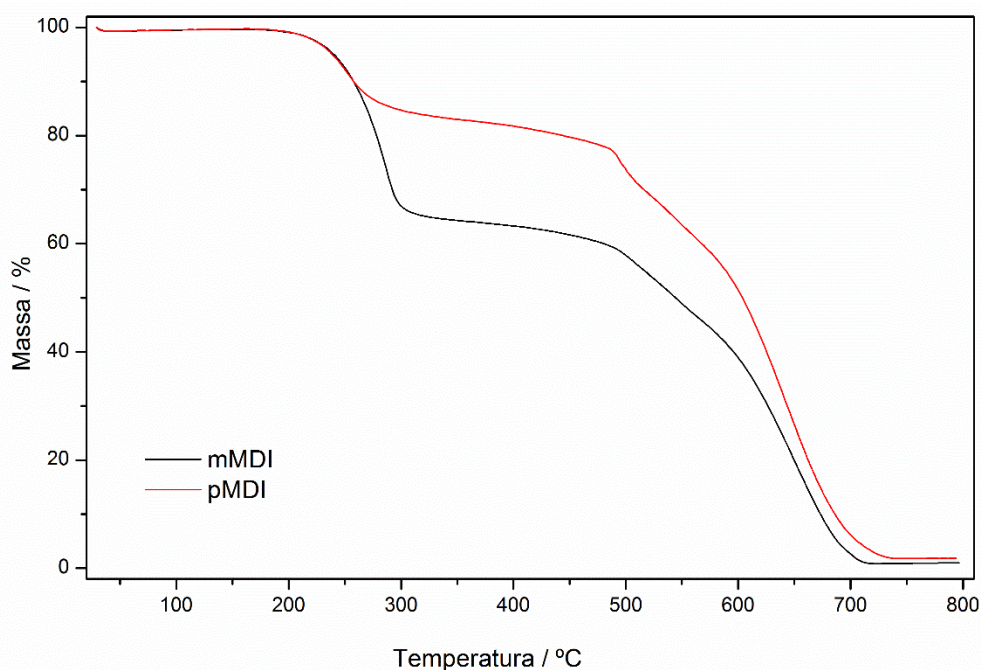


Figura 31 – Comparação entre curvas TG do mMDI e pMDI

5.3.2 - COMPARAÇÕES ENTRE CURVAS TG DE mUF, mMF e mMDI

A Figura 32 mostra a comparação entre as curvas TG das amostras de mMDI, mMF e mUF com massas iniciais de 13,8 mg, 14,7 mg e 11,8 mg respectivamente. Observa-se que o monômero MDI possui boa estabilidade térmica em relação aos demais vindo a degradar-se a partir de 180,0 °C. Sugere-se que isso ocorra devido a

composição química do monômero, pois possui dois anéis aromáticos monossustituídos na posição *para* por isocianatos.

Por outro lado, os monômeros UF e MF degradam-se desde o início do aquecimento e perdem massa referente a umidade e volatilização de formol em excesso conforme teste qualitativo na chapa aquecedora.

Com o aumento da temperatura, o monômero MF se mantém mais estável e perde menos massa em relação ao monômero UF. Isso provavelmente ocorre devido a composição química do monômero MF, pois é formado por um anel aromático com ligações duplas C=N e energia de ligação de 615,0 kJ/mol conforme BROWN et al., 2012. A força dessas ligações confere maior resistência a temperatura ao monômero MF quando comparado ao UF.

Conforme Lessmann (2008), o monômero UF, por sua vez possui ligações mais fracas, principalmente entre as ligações sigma N-C-N (pontes de metileno = 293,0 kJ/mol). Assim, logo que a temperatura aumenta a degradação também aumenta.

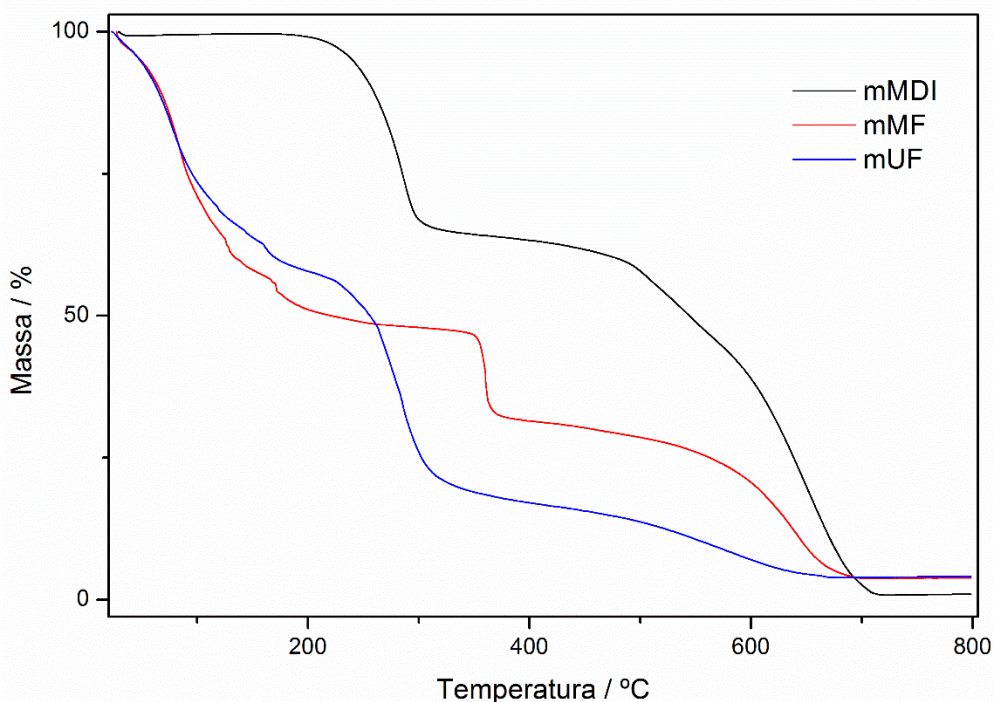


Figura 32 – Comparação entre curvas TG do mMDI, mMF e mUF

5.3.3 – CHAPA MDI

Conforme a Tabela 7, entre 30,0 e 108,0 °C, a amostra perde 5,9% de massa referente a umidade residual e volatilização de derivados de isocianatos. Esse evento está associado a endoterma entre 30,0 e 85,0 °C conforme curva DTA na Figura 33.

Na segunda etapa, entre 183,0 e 359,0°C, a curva TG mostra perda de 60,7% de massa onde sugere-se polimerização de resíduos de isocianatos associada ao pico exotérmico em 328,0 °C conforme curva DTA.

Na terceira e última etapa, entre 359,0 e 514,0 °C, a curva TG mostra perda de 33,4% de massa referente a oxidação associada ao pico exotérmico em 461,0 °C conforme curva DTA. A massa inicial foi de 10,3 mg e observou-se resíduo de 3,2% referente a impurezas inorgânicas intrínsecas ao processo de fabricação.

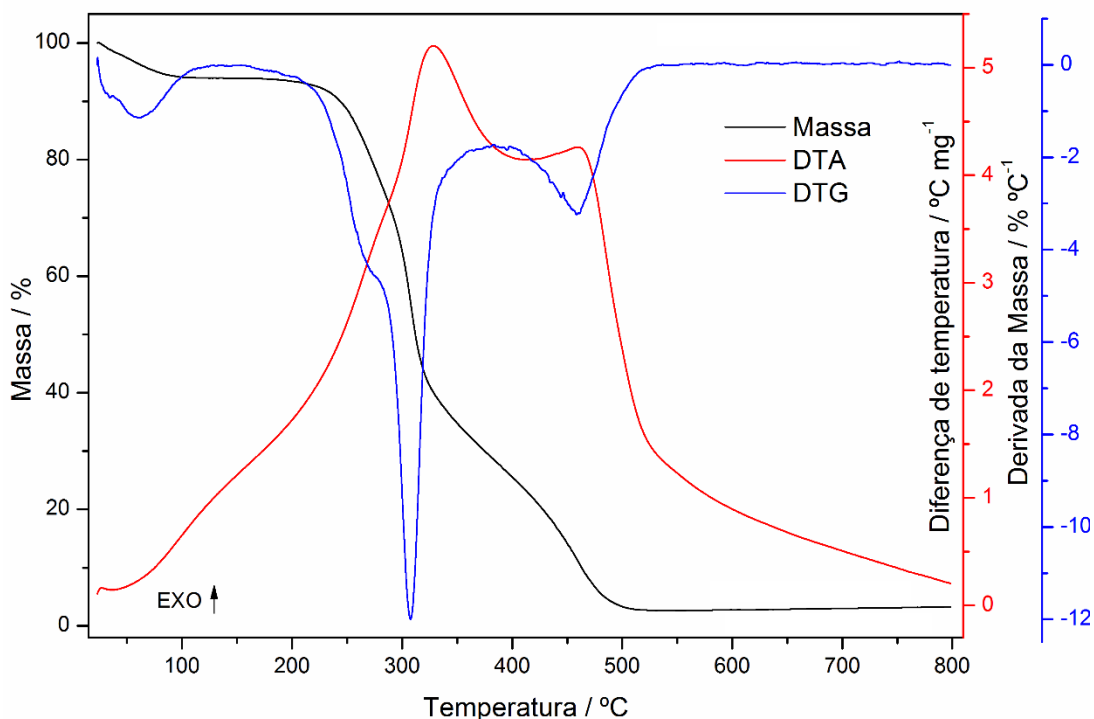


Figura 33 – Curva TG/DTG-DTA da chapa MDI

5.3.4 – TESTES DE TRAÇÃO PERPENDICULAR (TP) EM CHAPAS MDI

5.3.4.1 - CHAPA MDI COM RESULTADO CONFORME

A Figura 34 mostra o resultado do teste de perfil de densidade realizado na amostra de chapa com resina MDI. Observa-se que a densidade mínima foi 631,5 kg/m³ e 88,2% de densidade média. Esse percentual indica alto grau de consolidação da amostra, pois como já visto anteriormente, essa resina possui composição química que permite grande poder de aglutinação mesmo se tratando de produção piloto.

Observa-se também que não há deficiência na consolidação ou falta de cura (1) no centro da chapa e nem excesso de cura (2) do adesivo. A dosagem de resina MDI (adesivo) da amostra foi de 3,0% (m/m) e 185,0 mm/s de velocidade de produção.

Nota-se que mesmo com baixa dosagem de resina conseguiu-se resultados tão bons quanto as demais resinas. As variáveis estão adequadas e também permitiram obter um painel bem consolidado conforme observado no gráfico de perfil de densidade.

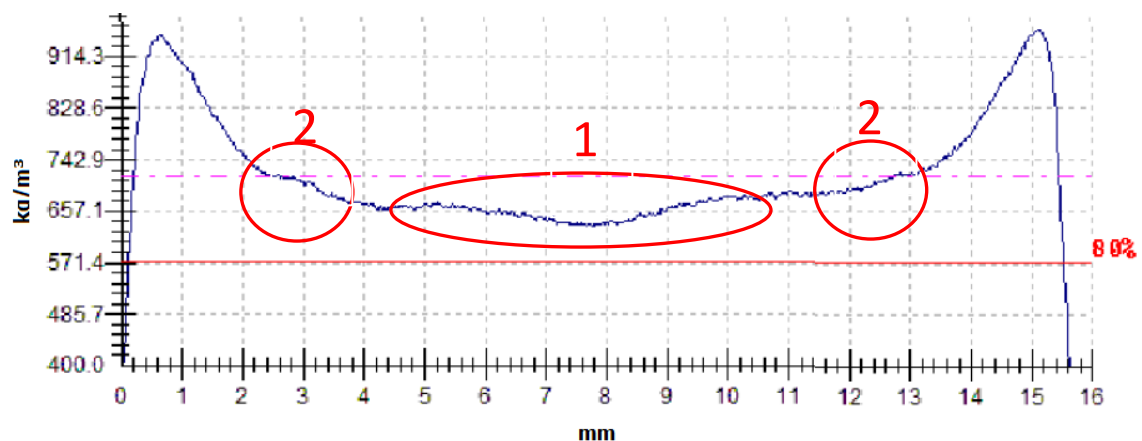


Figura 34 – Perfil de densidade da chapa MDI Conforme

A Tabela 8 mostra o resultado do teste de tração perpendicular da mesma amostra. Coletaram-se seis pontos ao longo da largura de um painel para fazer os testes de tração perpendicular (resistência interna). Podem-se observar bons resultados visto que os valores dos pontos de 1 a 6 estão acima do mínimo especificado pela CF da empresa (6,0 kg/cm²) para produções piloto, ou seja, a chapa está conforme especificação.

Tabela 8 - Tração perpendicular Chapa MDI Conforme

Amostras	Densidade (kg/m ³)	Força (kg)	Tração perpendicular (kg/cm ²)
1	698,0	177,3	6,9
2	699,0	165,2	6,5
3	689,0	162,3	6,5
4	714,0	179,8	7,0
5	713,0	175,8	6,9
6	713,0	191,6	7,7
MÉDIA	704,0	175,3	6,9

5.3.4.2 - CHAPA MDI COM RESULTADO NÃO-CONFORME

A Figura 35 mostra o resultado do teste de perfil de densidade realizado em outra amostra de chapa MDF com resina MF. Observa-se que a densidade mínima foi 563,8 kg/m³ e 82,4% de densidade média. Em comparação a chapa boa, esse percentual indica baixo grau de consolidação da amostra, ou seja, o grau de compactação da massa foi baixo durante o processo de prensagem e polimerização do adesivo MDI.

Observa-se deficiência na consolidação ou falta de cura (1) no centro da chapa. A dosagem de resina MDI (adesivo) dessa amostra foi a mesma da chapa anterior (3,0%), mas com 200,0 mm/s de velocidade de produção. Nota-se que as variáveis não estão adequadas e houve prejuízo à consolidação da chapa. A resina não se polimerizou completamente e não houve boa compactação da massa de fibra no centro da chapa.

Para melhorar a cura da resina ou sua polimerização no centro da chapa sugere-se diminuir a pressão na etapa de alívio, aumentar a umidade da fibra e/ou aumentar a temperatura da prensa. Enfim, a massa da amostra não está bem compactada no centro da chapa.

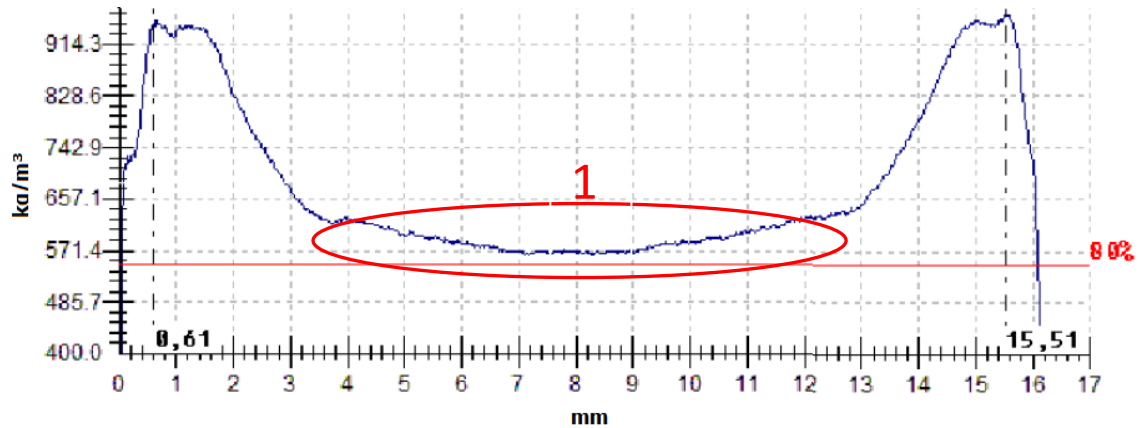


Figura 35 – Perfil de densidade da chapa MDI Não-Conforme

A Tabela 9 mostra o resultado do teste de tração perpendicular da mesma amostra. Novamente coletaram-se seis pontos ao longo da largura realização dos testes de tração perpendicular (resistência interna). Pode-se observar maus resultados, pois os valores dos pontos 3 e 4 ficaram abaixo do mínimo especificado pela CF da empresa para produção piloto (6,0 Kg/cm²). Nota-se que a anomalia observada no ponto 1 do perfil de densidade já previa tração perpendicular baixa nesses pontos. Enfim, os resultados classificam a chapa como Não-Conforme.

Tabela9 –Tração perpendicular Chapa MDI Não-Conforme

Amostras	Densidade (kg/m ³)	Força (kg)	Tração perpendicular (kg/cm ²)
1	698,0	165,6	6,4
2	699,0	160,3	6,3
3	699,0	150,8	5,9
4	689,0	141,9	5,5
5	694,0	177,2	6,9
6	707,0	200,6	7,9
Média	698,0	166,1	6,5

5.4 – ANÁLISES DE MIR EM AMOSTRAS DE mMDI, pMDI E cMDI

A Figura 36 mostra o espectro infravermelho do monômero MDI (4,4'-Methylene bisphenyl isocyanate) conforme Sigma-Aldrich (2017). Esse espectro está em conformidade com Silvertein (2005), sendo:

- Os estiramentos dos grupos isocianatos ($R-N=C=O$) podem ser evidenciados com pico de grande intensidade na banda em 2280 cm^{-1} . A amostra de monômero MDI apresentou pico semelhante em 2276 cm^{-1} ;
- Observa-se ainda um pico de baixa intensidade na banda de 3030 cm^{-1} que sugere a presença de anel aromático e hidrogênios;
- Os dois picos médios (1526 e 1608 cm^{-1}) existentes nas bandas entre 1400 e 1600 cm^{-1} também sugerem a presença de deformações axiais em carbonos sp^2 ($C=C$) no benzeno;
- Por fim, um pico de baixa intensidade na banda 2924 cm^{-1} sugere a presença de um carbono central com deformação axial assimétrica (CH_2).

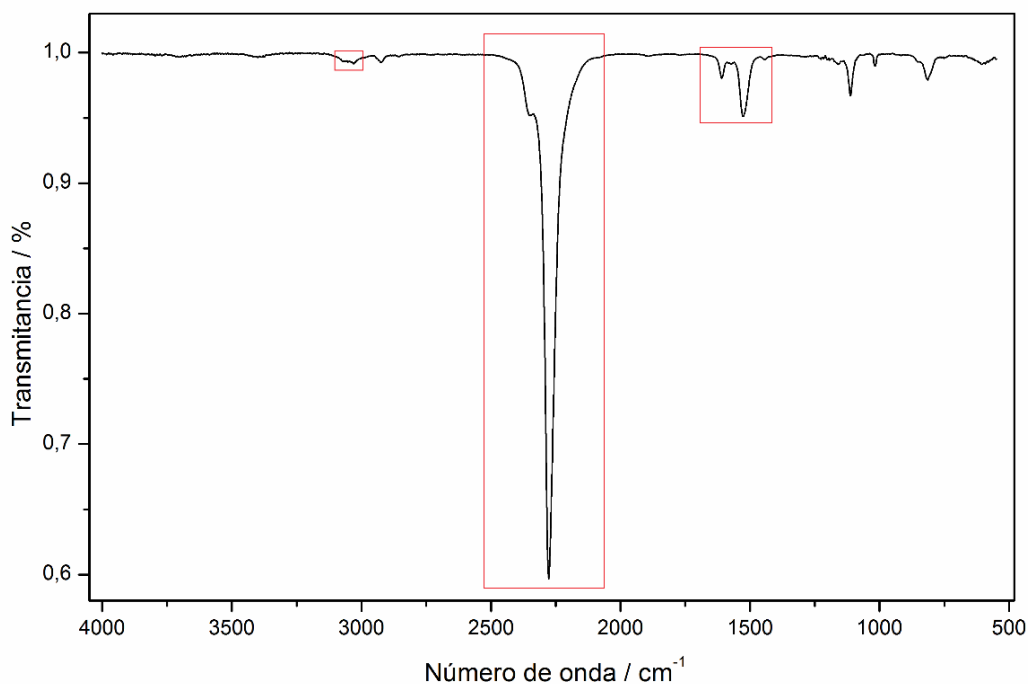


Figura 36 – Espectro infravermelho mMDI (Sigma-Aldrich)

Em outra análise, a amostra mMDI foi aquecida até $200,0^{\circ}\text{C}$ no aparelho de ponto de fusão (temperatura de estabilidade da amostra conforme curva TG) onde coletou-se o condensado dos gases volatilizados. Esse condensado, agora chamado de cMDI, também foi analisado por espectrometria vibracional de absorção na região do infravermelho médio (Figura 37). Semelhante ao espectro da literatura, o cMDI também exibe um pico de alta intensidade na banda de 2262 cm^{-1} que sugere a presença de grupos isocianatos ($N=C=O$).

Várias outras semelhanças são encontradas como: um pico de baixíssima intensidade na banda de 2917 cm^{-1} sugerindo a presença de um carbono central com deformação axial assimétrica (CH_2), um pico de baixa intensidade na banda de 3027 cm^{-1} junto com vários picos de média intensidade na região entre as bandas de 1400 e 1600 cm^{-1} (deformações axiais em carbonos sp^2 ($\text{C}=\text{C}$) no benzeno) sugerindo a presença de anel aromático. Outro aspecto que indica a presença do anel aromático são as bandas de fortes absorções resultantes de deformações angulares fora do plano nas ligações C-H em baixas frequências entre 675 e 900 cm^{-1} num total de cinco picos. Outras flexões de bandas dentro do plano ocorrem entre 1000 e 1300 cm^{-1} num total de três picos pequenos.

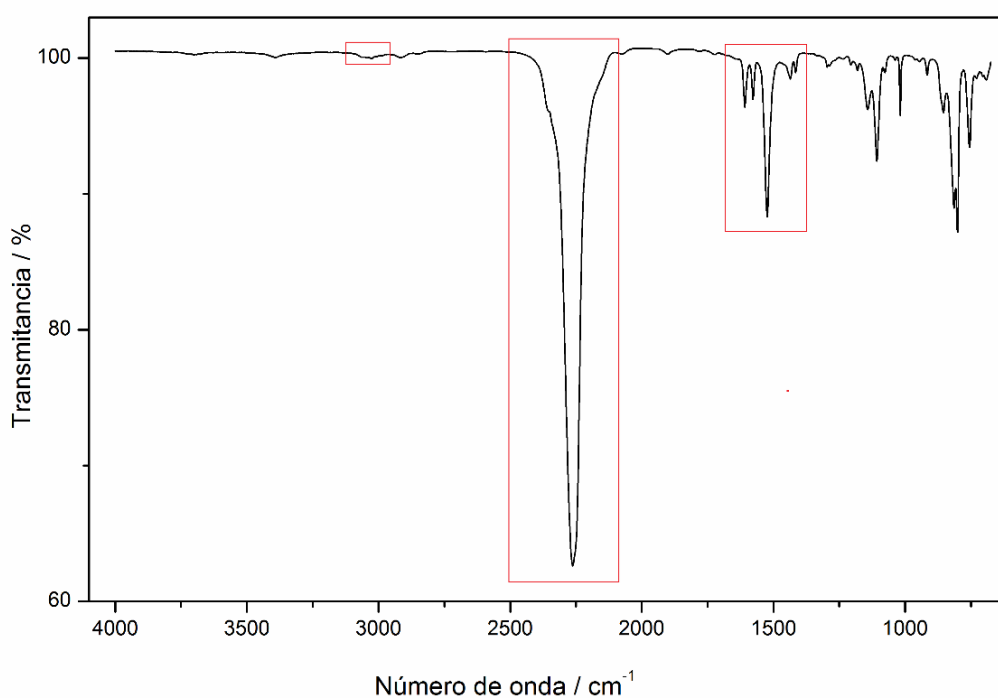


Figura 37 – Espectro infravermelho do cMDI

Por fim, outra amostra de mMDI foi submetida a uma nova curva TG/DTG-DTA até a temperatura final da polimerização. Após interrupção da análise em $350,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, o material coletado foi submetido a análise de espectroscopia MIR. A Figura 38, mostra o espectro FTIR da amostra de pMDI, onde pode-se observar algumas semelhanças com os espectros da literatura (Figura 36) e do cMDI (Figura 37), sendo:

- Picos de menor intensidade entre as bandas 1400 a 1600 cm^{-1} ;

- Bandas de fortes absorções resultantes de flexões fora do plano nas ligações C-H em baixas frequências entre 675 e 900 cm^{-1} ;
- Os picos entre as bandas 2922 e 3025 cm^{-1} também permaneceram;
- O pico na banda de 2266 cm^{-1} perdeu intensidade devido a diminuição do momento dipolo em função da polimerização;

O grande diferencial no espectro FTIR do pMDI é o surgimento de dois novos picos médios nas bandas 2100 e 2135 cm^{-1} , que conforme Silverstein (2005) sugerem a formação de carbodiimidas após polimerização por aquecimento. Essas novas bandas estão destacadas na Figura 37:

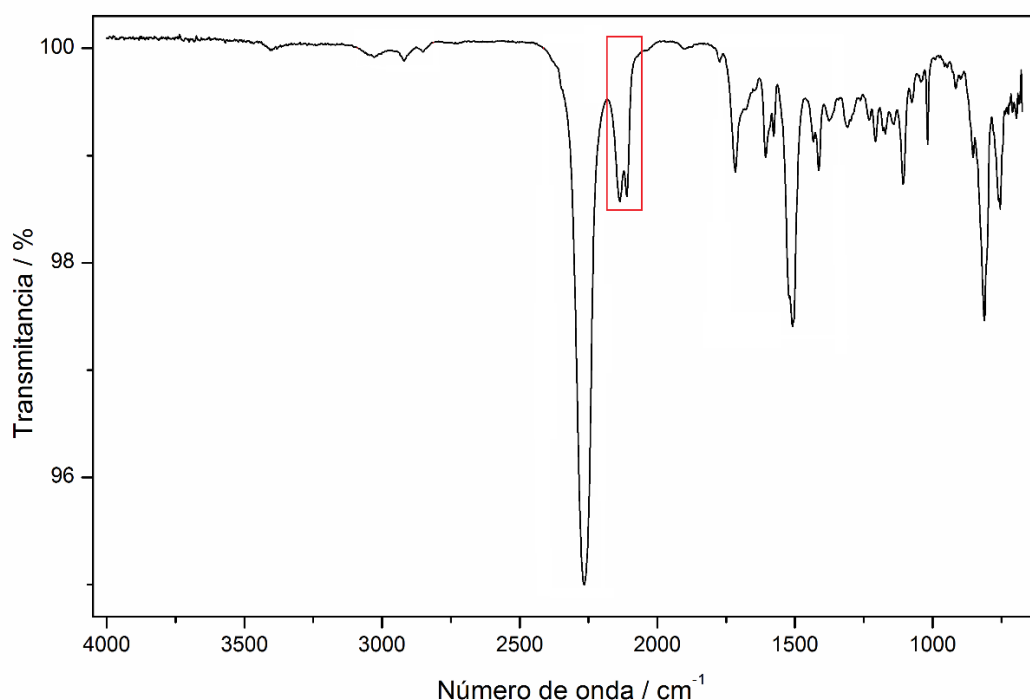


Figura 38 – Espectro infravermelho do pMDI

A Figura 39 apresenta a proposta da reação de polimerização, onde os produtos da reação é o polímero difenil-carbodiimida e duas moléculas de dióxido de carbono. Conforme McMurry (2011), essa polimerização inicia-se sob a influência de calor sendo classificada como uma reação periciclíca do tipo *cicloadição*, onde duas moléculas se rearranjam eletronicamente de forma “concertada” rompendo duas ligações *pi* e formando duas novas ligações sigma em um anel cíclico de quatro membros:

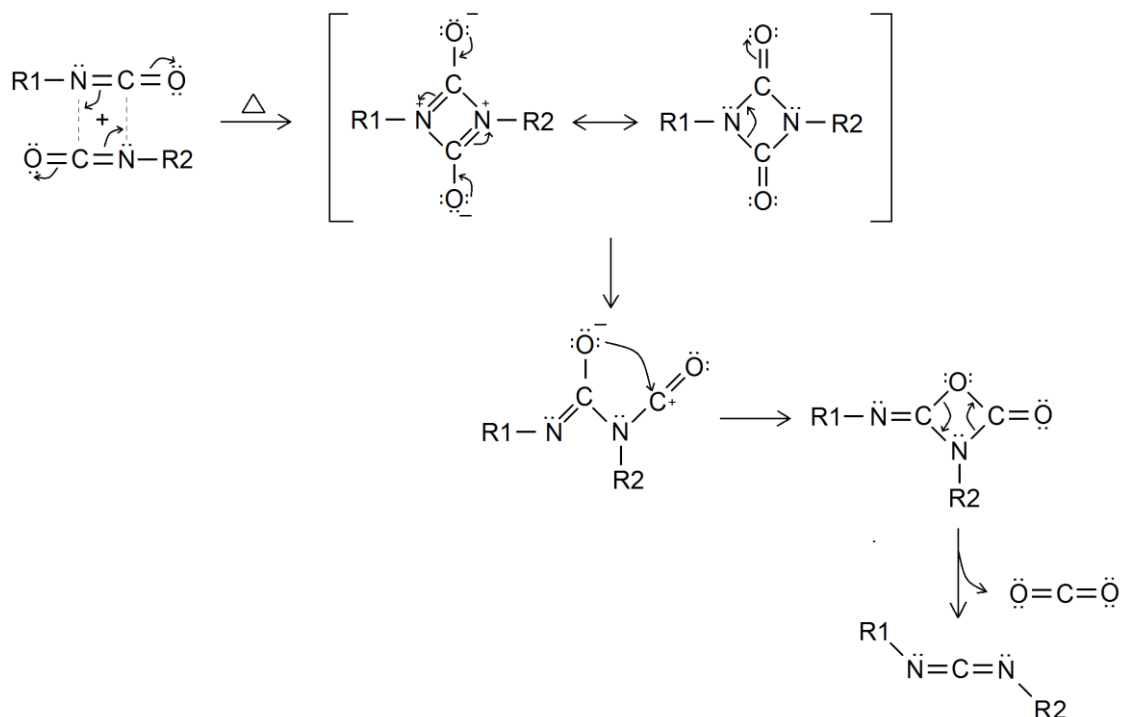


Figura 39 – Proposta reacional de polimerização do mMDI

As curvas TG/DTG-DTA, DSC, os espectros de MIR e o cálculo TG (Apêndice A) estão em conformidade com o mecanismo de polimerização proposto acima. O mMDI é estável termicamente até 180,0 °C e com o aumento da temperatura se inicia sua polimerização e liberação de CO₂. Para fins de comparação, a Figura 40 apresenta os espectros gerados das amostras de mMDI, cMDI e pMDI:

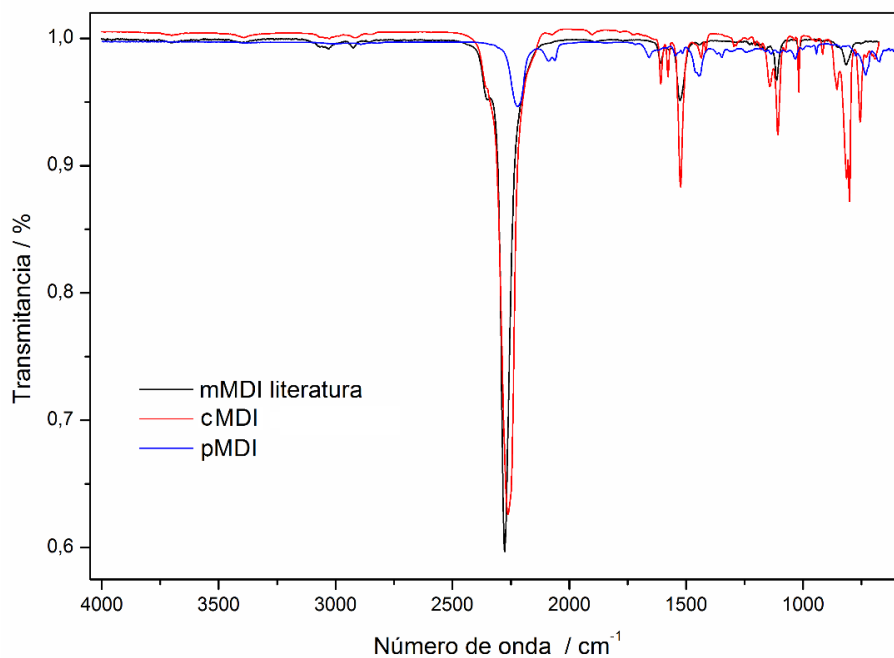


Figura 40 – Comparações entre espectros de MIR

5.5 – ESTUDO CINÉTICO DA RESINA MDI

No processo de polimerização, algumas ligações covalentes se rompem e formam-se novas ligações covalentes entre as moléculas de monômeros. Por outro lado, no processo de degradação, as macromoléculas poliméricas se rompem e formam-se moléculas menores como CO₂ e CO (ver Figura 39). A mudança nas condições térmicas pode resultar em várias reações consecutivas na cadeia polimérica, como despolimerização e degradação térmica (JABLONSKLI et al., 2008). Além disso, os processos de polimerização e degradação geralmente ocorrem em temperaturas mais elevadas, a conversão algumas vezes inicia-se antes de atingir a temperatura isotérmica (VYAZOVKIN et al., 2011). Desta forma, o uso de condições isotermais em estudos cinéticos é inadequado. Portanto, os processos de polimerização e degradação de MDI foram estudados usando o método não-isotermal.

É relatado na literatura um estudo sobre a cinética de polimerização do MDI (ZHANG et al., 2011) onde o autor não seguiu as recomendações do ICTAC. O modelo cinético utilizado para determinar a energia de ativação foi o Ozawa-Flynn-Wall (OFW), que apresenta pouca precisão sendo considerado limitado quando comparado a outros modelos (VYAZOVKIN et al., 2011). Os autores não mencionaram o uso de um software computacional e recorreram à regressão linear, que não deve ser usada para dados cinéticos complexos segundo o ICTAC. Também não exibiram o gráfico que evidencia a dependência da Energia de ativação ($E\alpha$) em função da extensão da reação (α). Por fim, na escolha do modelo para determinar o tipo de reação, levaram em consideração apenas a diferença entre o coeficiente de correlação (R²), o que não é suficiente para fazer tal escolha (OPFERMANN, 2000).

Assim, uma etapa do presente trabalho foi o estudo da cinética de polimerização do MDI seguindo as recomendações do ICTAC e comparar os resultados obtidos com os da literatura (ZHANG et al., 2011). As curvas TG em diferentes razões de aquecimento são apresentadas na Figura 41:

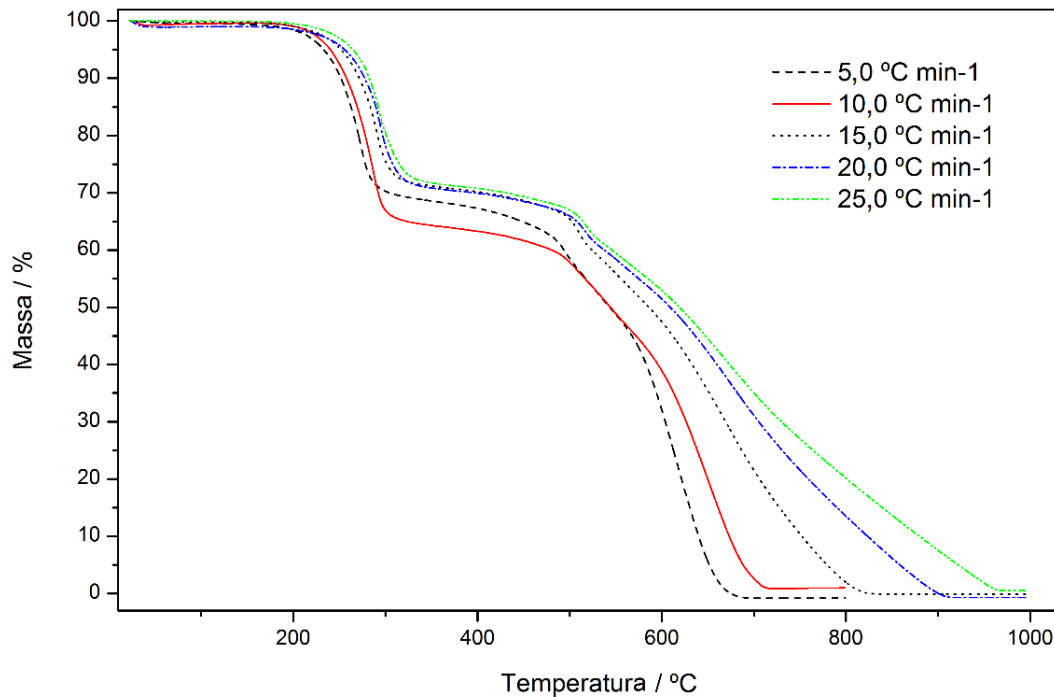


Figura 41 – Curvas TG MDI em diferentes taxas de aquecimento

Todo o estudo cinético está relacionado à taxa de reação e é descrito pela Equação (1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde $d\alpha/dt$ é a taxa de reação, α é a extensão da reação, $k(T)$ é a constante de taxa, t é tempo, T é temperatura e $f(\alpha)$ é o modelo de reação. Na constante extensão da conversão, a taxa de reação é apenas uma função da temperatura e desta forma é possível determinar a energia de ativação para cada extensão de reação sem assumir nenhum modelo de reação (MOUKHINA, 2012).

Usando a equação 2 proposta por Friedman (1964) foi possível obter essas informações.

$$\ln[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde β_i está associado a taxa de aquecimento, A_α é o fator pré-exponencial, E_α é a energia de ativação e R é a constante dos gases. A extensão das taxas de

reação foi ajustada pelo Método Friedman (Equação 2) e o gráfico da polimerização do MDI (E_α vs α) foi plotado conforme Figura 42.

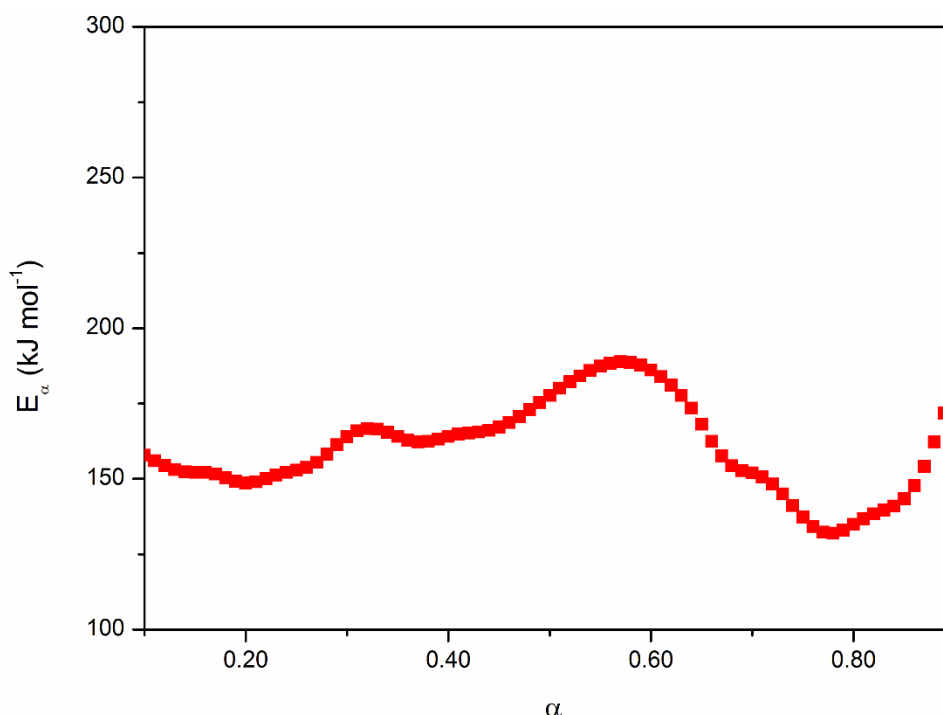


Figura 42 – Polimerização do MDI (E_α vs α)

Observa-se que o valor de energia de ativação oscila entre 131,9 e 188,8 kJ mol⁻¹ durante o processo de polimerização no intervalo α de 0,1 a 0,9. Essa variação é típica do processo de gelatinização (formação de oligômeros) seguida de reação de reticulação (polímero final) sugerindo a formação de mais de uma reação intermediária (PIELICHOWSKI et al., 2000).

Em situações semelhantes, quando os valores máximo e mínimo de energia de ativação oscilam entre 20,0 e 30,0% da média, o uso de métodos computacionais complexos é recomendado (VYAZOVKIN et al., 2011). Usando a opção de ajuste de modelo não linear oferecido pelo software NETZSCH kinetics Neo Trial e considerando uma reação independente, o melhor método obtido para o processo de polimerização foi a nucleação n-dimensional (A_n), que encontrou valores de energia de ativação de 149,7 kJ mol⁻¹ e fator pré-exponencial de $1,3 \times 10^{12}$ s⁻¹. O valor de E_α encontrado por Zhang et al. (2011) ficou entre 50,0 e 60,0 kJ mol⁻¹, ou seja, foi três vezes menor que o valor encontrado neste trabalho.

Zhang et al. (2014) determinou a energia de ativação da polimerização MDI e, embora menos detalhada do que Zhang et al. (2011), o valor médio E_α encontrado foi $200,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo mais consistente com o processo de polimerização. Zhang et al. (2014) também determinou o valor de $259,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a energia de ativação do processo de degradação de MDI. Em ambos os casos, os autores usaram o método Ozawa-Flynn-Wall (OFW), que tem algumas desvantagens como mencionado anteriormente e não seguiu as recomendações ICTAC (VYAZOVKIN et al., 2011).

A dependência E_α versus α obtida pela análise de Friedman para a degradação do polímero MDI é mostrada na Figura 43. A diminuição da energia de ativação é observada de $249,4$ a $4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

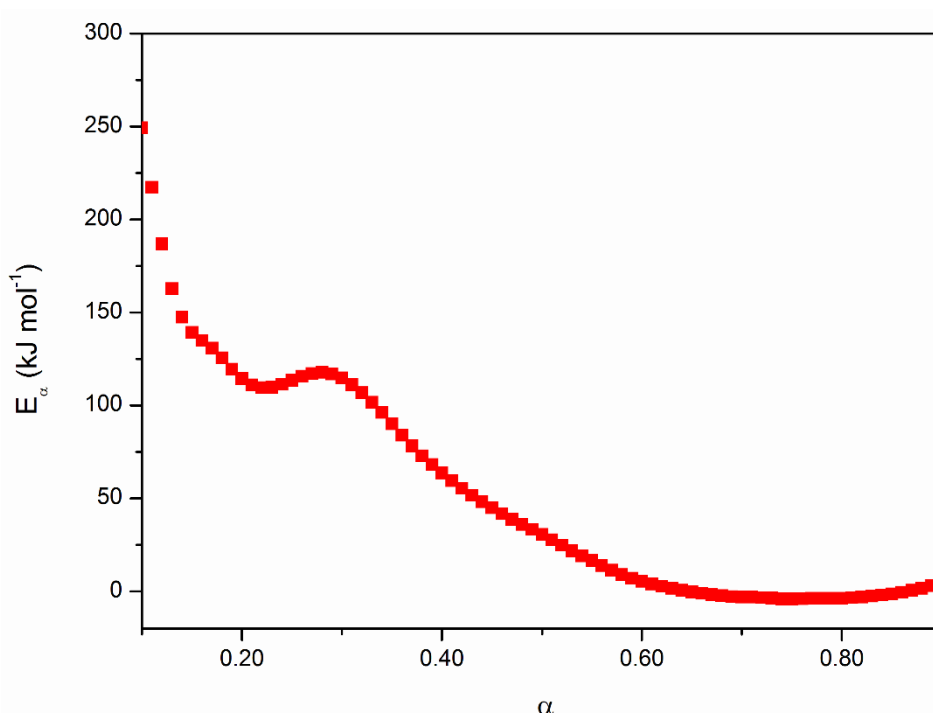


Figura 43 – Degradação do pMDI (E_α vs α)

A vida útil para atingir 5,0% de cada processo (polimerização e degradação) foi calculada conforme descrito pela American Society for Testing and Materials (ASTM 1641 e 1877) seguindo a equação 3:

$$\log t_f = \frac{E_\alpha}{(2.303R T_f) + \log\left[\frac{E_\alpha}{(R\beta)}\right] - \alpha} \quad \text{Eq. (3)}$$

O tempo de vida para polimerizar 5,0% a 200,0 °C de MDI é de 11 minutos e a duração do polímero MDI para degradar 5,0% a 500,0 °C é de 1 minuto onde os gráficos resultantes são mostrados na Figura 44 (44a e 44.b respectivamente). Esta informação é importante para escolher a melhor temperatura para o trabalho e armazenamento de monômero ou polímero (ALARCON et al., 2017).

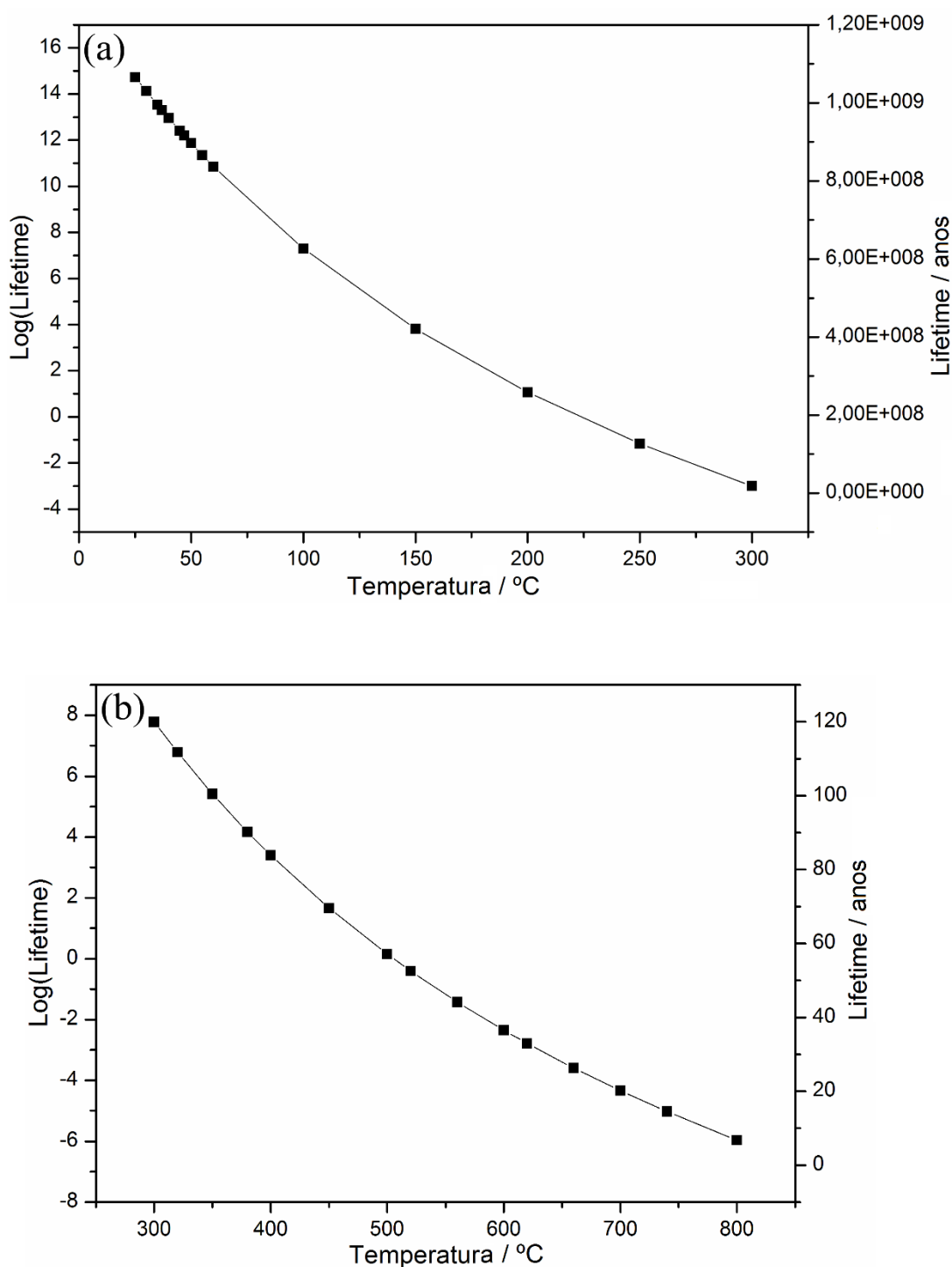


Figura 44 – Tempo de vida (polimerização e degradação pMDI)

5.6 - USO DE CHAPAS UF/MF COMO BIOMASSA EM CALDEIRAS

Após o processo de prensagem, as chapas são submetidas a testes de resistência mecânica que visam classificar o produto como Conforme ou Não-Conforme quanto ao atendimento das especificações contidas na CF da empresa. As chapas que não atenderam as especificações são direcionadas para capas de proteção de pacotes ou refugo industrial.

Atualmente devido a capacidade de processamento de alguns equipamentos, o cavaco de madeira de eucalipto é muito usado como biomassa para queima em caldeiras. Isso eleva o custo industrial, pois em tese, o cavaco é gerado para servir de matéria-prima para a produção de chapas MDF.

A Tabela 10 exhibe os valores de entalpia de combustão de amostras de cavaco de madeira de eucalipto seco e de chapa picada. Pode-se observar que a amostra de cavaco de madeira libera menos calor que a amostra de chapa picada. Dentre outros compostos, o cavaco de madeira de eucalipto é formado quimicamente por lignina, celulose e muita água. Essa umidade natural demandará muita energia para secar a madeira antes de entrar em combustão efetivamente.

Por outro lado, a maioria das chapas direcionadas para refugo refere-se a material substrato para piso laminado fora de especificação. Tais chapas são compostas quimicamente pelas mesmas fibras de madeira, mas com adição de resina polimérica rica em uréia, formaldeído e melamina (grupos metila, aminas e amidas) que oferecem muita energia quando entram em combustão.

Tabela 10 – Entalpia de combustão Cavaco versus Chapa MF

	Cavaco	Chapa MF
TDM / mg min ⁻¹	0,6	0,9
FC / μVs.mg ⁻¹	4333	6441
FC / K.mg ⁻¹	454,9	676,3
EC / J.g ⁻¹	3,45x10 ⁸	7,65x10 ⁸
Resíduo / %	2,9	1,8

Taxa degradação máxima (TDM), Fluxo de calor (FC), Entalpia de combustão (EC) e resíduo observado em cada etapa TG-DTA.

Outro benefício é a umidade residual baixa em comparação ao cavaco, porém devem-se proteger as chapas picadas das intempéries climáticas visto que se trata de biomassa higroscópica.

Assim, sugeriu-se intensificar o uso de resíduo de chapa picada como biomassa nas caldeiras, pois é fundamental para redução de custos e resíduos industriais. A Figura 45 compara as curvas DTA do cavaco de eucalipto e da chapa MF picada onde observando o calor liberado, nota-se a viabilidade da proposta acima.

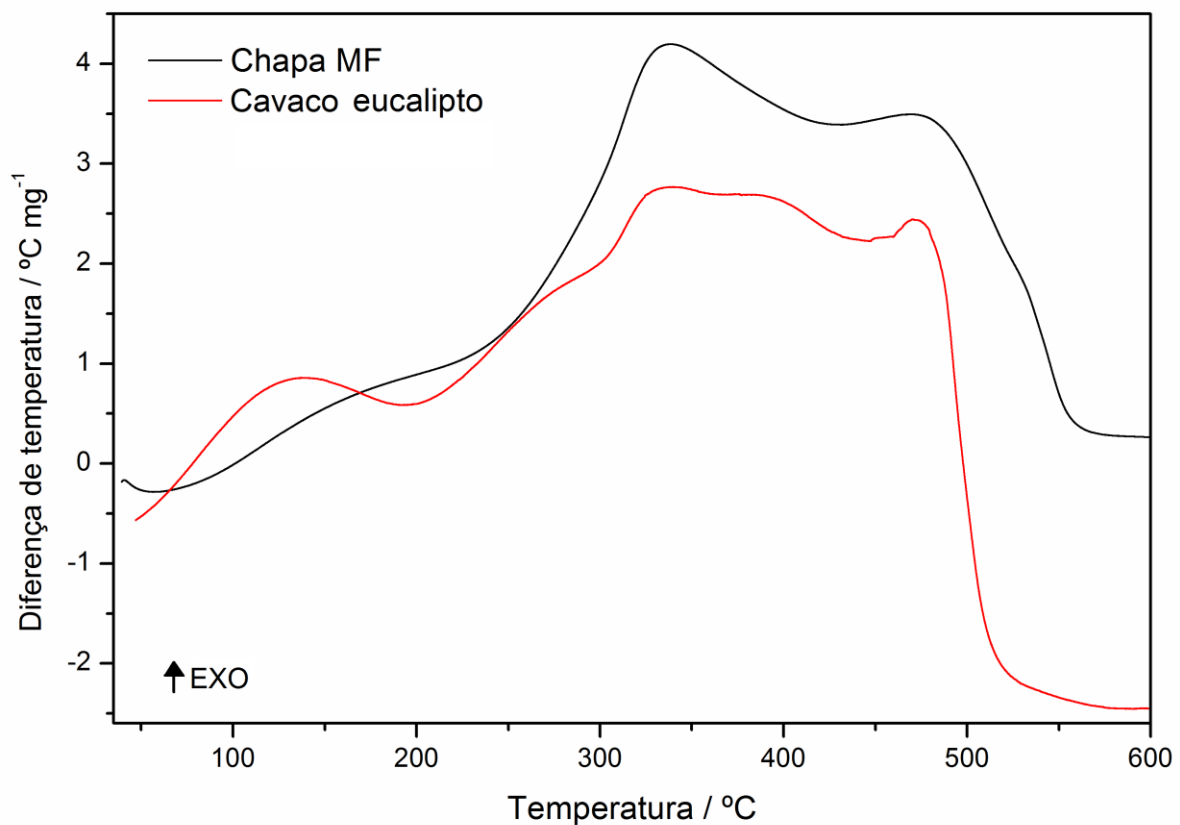


Figura 45 – Comparação entre curvas TG da Chapa MF e Cavaco eucalipto

Após a intensificação da dosagem de chapa picada como biomassa nas caldeiras, observou-se melhoria significativa na geração de calor e energia térmica, pois a temperatura no interior da fornalha alcançou valores acima de 1000,0 °C mais rapidamente em relação ao uso de cavaco de eucalipto como biomassa. Após fazer um mix de biomassa (chapa picada, cascas de eucalipto, pó de serra e um pouco de cavaco), a temperatura manteve-se próxima a 1000,0 °C de forma mais controlada e sem risco ao equipamento.

6 – CONCLUSÃO

As fibras UF e MF apresentaram maior estabilidade térmica em relação a fibra pura devido a força das ligações químicas presentes nas resinas que as constituem. Por meio das curvas TG observou-se que a fibra pura degrada-se mais facilmente em relação as demais fibras devido a ausência de resina UF e MF em sua composição química.

Em relação às resinas UF e MF, por meio das curvas TG-DTG/DTA observou-se muitas semelhanças em seu comportamento térmico. Ambas apresentaram desidratação e volatilização de excesso de formaldeído até 162,0 e 170,0 °C respectivamente. A etapa de polimerização apresentou poucas diferenças de temperatura, sendo 162,0 e 350,0 °C para resina UF e 170,0 e 315,0 °C para resina MF. Ambas apresentaram picos exotérmicos característicos na curva DTA.

A resina MDI exibiu comportamento térmico totalmente diferente das demais resinas. Por meio das curvas TG/DTG-DTA, observou-se patamar de estabilidade térmica até 180,0 °C. Sua polimerização ocorreu entre 180,0 e 347,0 °C. Após novo aquecimento, observou-se resíduo de monômeros, sinalizando a necessidade de aumento de temperatura da prensa para melhorar a polimerização e a resistência mecânica da chapa.

A espectroscopia vibracional de absorção na região infravermelho médio foi muito importante nesse estudo, pois por meio do espectro do polímero MDI, observou-se dois novos picos médios entre as bandas 2100 e 2135 cm^{-1} e desta forma foi possível identificar os grupos químicos da carbodiimida como produto final da reação de polimerização da resina MDI. A partir da associação das técnicas termoanalíticas e espectros de MIR foi possível sugerir a proposta reacional de polimerização das resinas UF e MDI bem como propor melhorias ao processo de fabricação, como aumento da temperatura da prensa, aumento da umidade da fibra e em último caso diminuição da velocidade da prensa para permitir a polimerização total da resina nas chapas MDF.

As chapas UF, MF e MDI também apresentaram comportamento térmico muito semelhante. Notou-se também nova polimerização de monômeros residuais começando em temperaturas muito próximas, onde se sugere a necessidade de

ajuste ao processo de prensagem como aumento de temperatura ou diminuição da concentração da resina.

Por meio da medição de densidade interna das chapas foi possível determinar o grau de compactação das fibras e comparar com sua resistência mecânica interna.

Os processos de polimerização e degradação foram analisados por estudocinético seguindo as recomendações do ICTAC e depois comparados aos resultados da literatura. O processo de polimerização mostrou energia de ativação igual a $149,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ e o melhor modelo obtido por regressão não-linear foi a nucleação n-dimensional (A_n). Esses dados mostraram maior precisão do que os dados anteriores da literatura devido ao uso de software e regressão não-linear. Em relação ao tempo de vida do material, observou-se a necessidade de 11 minutos para polimerizar 5,0% com temperatura de $200,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Se 5,0% do polímero for aquecido a $500,0 \text{ }^\circ\text{C}$, a degradação ocorre em 1 minuto. Essas informações são úteis para determinar a melhor temperatura para o trabalho e armazenamento da resina.

Por meio das curvas TG/DTG-DTA foi possível determinar e comparar a entalpia de combustão de chapas MDF e cavacos de eucalipto. Observou-se que o calor liberado na combustão das chapas foi de $7,65 \times 10^8 \text{ J g}^{-1}$ enquanto que no cavaco foi de $3,45 \times 10^8 \text{ J g}^{-1}$. Desta forma, sugeriu-se a intensificação do uso de chapas de MDF fora de especificação como biomassa para combustível nas caldeiras em substituição ao cavaco usado atualmente.

Enfim, a partir das análises térmicas TG/DTG-DTA e DSC foi possível investigar a interação química entre fibras de madeira de eucalipto e resinas termofixas bem como suas características físico-químicas e propor, ao longo do trabalho, algumas melhorias ao processo de prensagem.

As técnicas termoanalíticas possibilitaram o estudo da estabilidade térmica dos diversos materiais como resinas, fibras e chapas de MDF permitindo propor melhorias ao processo de produção. Outras melhorias relacionadas à interação química entre a fibra e a resina, fatores que interferem na adesão e na velocidade de produção ainda podem ser estudados por meio das técnicas termoanalíticas buscando a redução de custos industriais e melhorando a qualidade do produto.

REFERÊNCIAS

- ABDOLZADEH, H.; DOOSTHOSEINI, K.; KARIMIALI, A. N.; ENAYATI, A. The effect of acetylated particle distribution and type of resin on physical and mechanical properties of poplar particleboard. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, p. 3–10, 2010.
- ALARCON, R. T.; GAGLIERI, C.; CAIRES, F. J.; MAGDALENA, A.G.; CASTRO, E.; BANNACH, G. Thermoanalytical study of sweetener myo-inositol: a and b polymorphs. **Food Chemistry**, v. 237, p. 1149-1154, 2017.
- ALMEIDA, P. C. **Estudo da influência da temperatura e do tempo de prensagem nas características físico mecânicas, de diferentes tipos de MDF aquando do seu revestimento por prensagem**. 2006. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais Lenhocelulósicos), Universidade Técnica de Lisboa, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM-E1356: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken: ASTM; 2014.
- ARAÚJO JUNIOR, C. P. **Painéis de fibra elaborados a partir da casca do coco verde sem adição de resinas aglutinantes**. 2014. 82p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.
- ARÉVALO, R.; PEIJS, T. Binderless all-cellulose fibreboard from microfibrillated lignocellulosic natural fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 38-46, 2016.
- BAO, S.; DAUNCH, W. A.; SUN, Y.; RINALDI, P. L.; MARCINKO, J. J.; PHANOPOULOS, C. Solid state two-dimensional NMR studies of polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI) reaction in wood. **Forest Products Journal**, v.53, p. 63-71, 2003.
- BELINI, U. L.; TOMAZELLO, M.; CHAGASI, M. P.; OLIVEIRA, J. T. Caracterização da estrutura anatômica, densidade básica e morfologia de cavacos da madeira de *Eucalyptus grandis* para a produção de painéis MDF. **Revista Árvore**, v. 32, p. 707-713, 2008.
- BELINI, U. L.; SAVASTANO, H.; BARRERO, N. G.; SARTORI, D.; LEITE, M. K.; FIORELLI, J.; TOMAZELLO, M. Painel multicamada com reforço de partículas de bamboo. **Scientia Forestalis**, v. 42, p. 421-427, 2014.
- BENTHIEN, J. T.; BÄHNISCH, C.; HELDNER, S.; OHLMEYER, M. Effect of fiber size distribution on medium-density fiberboard properties caused by varied steaming time and temperature of defibration process. **Wood and Fiber Science**, v. 46, p. 175-185, 2014.
- BROWN, T.; LEMAY, H.; BURSTEN, B.; MURPHY, C.; WOODWARD, P. **Chemistry - The Central Science**. 12 th ed. Prentice Hall, 2012.

BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; LABORIE, M. P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis et al. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177–184, 2013.

CAMPANI, A. D. **Poliuretanos base solvente destinados ao recobrimento de superfícies: estudo da extensão de cadeia**. 2009. 69p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1068–1133, 2009.

CURLING, S.; STEFANOWSKI, B.; LAFLIN, N.; DAVIES, G.; ORMONDROYD, G. The effect on panel properties of incorporation of reject paper fibre into MDF panels. **International Wood Products Journal**, v. 7, p. 165-170, 2016.

DODDAPANENI, T. R.; KONTTINEN, J.; HUKKA, T.I.; MOILANEN, A. Influence of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of Eucalyptus clone: A study on kinetics, reaction mechanism and heat flow. **Industrial Crops and Products**, v. 92, p. 244–254, 2016.

ELEOTÉRIO, R. J. **Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina**. 2000. 121p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras) - Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

FENG, X.; YUSHENG, S.; SHUHUAI, H. Synthesis and performance of transparent casting polyurethane resin. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci**, v. 20, p. 24–28, 2005.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science**, p. 183-195, 1964.

FUG, F.; ROHE, K.; VARGAS, J.; NIES, C.; SPRINGBORG, M.; POSSART, W. 4,40-methylene diphenyl diisocyanate e Conformational space, normal vibrations and infrared spectra. **Journal Polymer**, v.99, p.671-683, 2016.

GURAU, L.; AYRILMIS, N.; BENTHIEN, J. T.; OHLMEYER, M.; KUZMANSERGIU, M.K.; RACASAN, S. Effect of species and grinding disc distance on the surface roughness parameters of medium density fiberboard. **European Journal of Wood and Wood Products**, p. 1-12, 2016.

HALVARSSON, S.; EDLUND, H.; NORGREN, M. Manufacture of High-Performance Rice-Straw Fiberboards. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 1428–1435, 2010.

HOSSEINAEI, O.; WANGA, S.; ENAYATIB, A. A.; RIALS, T. G. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.43, p. 686-694, 2012.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial / calorimetria exploratória diferencial**. 2º ed. São Paulo: Éspor, 2014.

JABLONSKLI A. E.; LANG A.J.; VYAZOVKIN S. Isoconversional kinetics of degradation of poly vinyl pyrrolidone used as a matrix for ammonium nitrate stabilization. **Thermochimica Acta**, v. 474, p. 78–80, 2008.

KLOCK, U; ANDRADE, A.S. **Química da madeira**. 87 p. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal – Setor de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

KUMAR, A.; SHARMA, K.V.; GUPTA, A.; TYWONIAK, J.; HAJEK, P. Optimization of processing parameters of medium density fiberboard using response surface methodology for multiwalled carbon nanotubes as a nanofiller. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 75, p. 203-213, 2017.

KURELI, I.; DOGANAY, S. The effects of surface roughness, adhesive type, and veneer species on pull-off strength of laminated medium density fibreboard. **BioResources**, v.10, p. 1293-1303, 2015.

LEE, S. Mechanical and physical properties of agro based fiberboard. **Holz Als Roh-Und Werkstoff**, Berlin, v. 64, p. 74-79, 2006.

LESSMANN, W. E. **Estudo da reação de cura de resinas uréia-formol por espectrometria de ressonância magnética nuclear**. 2008. 121p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

LUCIO B.; LA FUENTE, J. L. Structural and thermal degradation properties of novel metallocene-polyurethanes. **Polymer Degradation and Stability**, v.136, p. 39–47, 2017.

LUCIO, B.; LA FUENTE, J. L.; CERRADA, M. L. Characterization of Phase Structures of Novel Metallo - Polyurethanes. **Macromolecular Chemistry and Physics Journal**, v. 216, p. 2048–2060, 2016.

MALONEY, T.M. **Modern particleboard & dry process fiberboard manufacturing**. San Francisco: Miller Freeman, 1989. 672 p.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 7º edição. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

MELO, R. R. Estabilidade dimensional de compostos de madeira. **Brazilian Journal of Wood Science**, v.4, p. 152-175, 2013.

MIKHAILOVA, A. M.; TAMBOURA, M.; JIA, M. Q. Synthesis, characterization, and analyses of mechanical, adhesion, and thermal properties of polysiloxane resin modified with segmented polyurethane. **Journal of Coatings Technology and Research**, v.10, p. 97–108, 2013.

MOIZES, F. A. **Painéis de bambu, uso e aplicações: uma experiência didática nos cursos de Design em Bauru**. 2007. 113p. Dissertação (Mestrado em Desenho Industrial) - Faculdade de Arquitetura, Artes, Comunicação, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Bauru, 2007.

MOUKHINA, E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.109, p. 1203-1214, 2012.

OPFERMANN, J. Kinetic Analysis Using a Multivariate Nonlinear Regression. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.60, p. 641- 658, 2000.

PIELICHOWSKI, K.; CZUB, P.; PIELICHOWSKI, J. The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds study by dynamic DSC. **Polymer**, v. 41; p. 4381-4388, 2000.

PIRAYESH, H.; MOGHADAM, I. K.; TICHI, A. H. Some physico-mechanical properties of medium density fiberboards (MDF) based on mixed hardwood particles and chopped sycamore leaves bonded with MDI resin. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v.10, p. 155–159, 2013.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, p. 297, 1994.

ROSU, D.; TUDORACHI, N.; ROSU, L. Investigations on the thermal stability of a MDI based polyurethane elastomer. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 152–158, 2010.

SATO, Y.; OKADA, O.; AKIYOSHI, M.; MURAYAMA, S.; MATSUNAGA, T. Diphenyl methane diisocyanate self-polymerization: Thermal hazard evaluation and proof of runaway reaction in gram scale. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 24, p. 558–562, 2011.

SIGMA ALDRICH. 4,4'-Methylene bis(phenyl isocyanate). 2017. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR004176.PDF>>. Acesso em: 01 set. 2016.

SILVA, S. A. M. **Chapa de média densidade (mdf) fabricada com poliuretana monocomponente derivada de óleo de mamona - caracterização por método destrutivo e por ultra-som**. 2003. 234p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SILVA, F. J. C. **Caracterização de Resinas de Ureia-Formaldeído**. 2008. 38 p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley and Sons, 2005.

SKREIBERG, A.; SKREIBERG, Ø.; SANDQUIST, J.; SØRUM, L. TGA and macro-TGA characterization of biomass fuels and fuel mixtures. **Elsevier, Fuel** 90, p. 2182–2197, 2011.

VARANDA, L. D. **Produção e avaliação do desempenho de painéis de partículas de Eucalyptus grandis confeccionados com adição de casca de aveia.** 2012. 157p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Carlos, São Carlos, 2012.

VYAZOVKIN S; SBIRRAZZUOLI N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. **Macromol Rapid Commun**, v. 27, p.1515–1532, 2006.

VYAZOVKIN S; BURNHAM A. K; CRIADO J. M; PÉREZ-MAQUEDA LA; POPESCU C; SBIRRAZZUOLI N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, p. 1-19, 2011.

TAGHIYARI, H.R.; MOHAMMAD-PANAH, B.; MORRELL, J.J. Effects of wollastonite on the properties of medium-density fiberboard (MDF) made from wood fibers and camel-thorn. **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, v. 18, p. 157-166, 2016.

WANG, J.; WANG, F.; GAO, Z.; ZHENG, M.; SUN, J. Flame retardant Medium Density Fiberboard with expanded vermiculite. **BioResources**, v.11, p. 6940-6947, 2016.

ZHANG, Q.; LI, H.; LIU, H. Study on Polymerization Kinetics of Methylene Diphenyl Diisocyanate. **Acta Chimica Sinica**, v. 69, p. 605-609, 2011.

ZHANG, J.; TANG, Y.; LIU, J.; CHEN, Y. Thermal Stability and Thermal Degradation Reaction Kinetics of 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanatetrimer. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, p. 1527-1529, 2014.

ZANUNCIO, A. J.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J.; CARNEIRO, A. C.; VITAL, B. R. Composição química da madeira de eucalipto com diferentes níveis de desbaste. **Ciência Florestal**, v. 23, p. 755-760, 2013.

APÊNDICE A

CÁLCULOS TG PARA O MONÔMERO MDI

MM MDI = 250,3 g/mol

Massa amostra TG = 13,8 mg = 100%

A perda de massa na 1ª etapa foi de 35,6% entre 180,0 e 347,2°C e sugere o desprendimento de duas moléculas de dióxido de carbono.

$$\begin{array}{rclcl} 13,8\text{mg} & \text{-----} & 100 & \% & \\ x & \text{-----} & 35,6 & \% & \quad x= 4,9 \text{ mg} \end{array}$$

$$\begin{array}{rclcl} 13,8\text{mg} & \text{-----} & 250,3 & \text{g/mol} & \\ 4,9\text{mg} & \text{-----} & x & \text{g/mol} & \quad x= 9,1 \text{ g/mol} \end{array}$$

MM Teórica = 89,1 g/mol
 MM TG = 88,0 g/mol
 Erro = 1,1 %