

Instituto Politécnico de Viseu

Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu

ANA PAULA AUGUSTA RAPOSO FERNANDES

Ecovalorização de Resíduos Florestais  
(Casca e ramos de *Eucalyptus globulus*)

**Tese de Mestrado**

Mestrado em Tecnologias Ambientais

Professora Dr.<sup>a</sup> Luísa Paula Gonçalves Oliveira  
Valente da Cruz-Lopes

Professor Dr. Bruno Miguel Morais Lemos Esteves

Setembro 2017



Instituto Politécnico de Viseu

Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu

ANA PAULA AUGUSTA RAPOSO FERNANDES

Ecovalorização de Resíduos Florestais  
(Casca e ramos de *Eucalyptus globulus*)

**Tese de Mestrado**

Mestrado em Tecnologias Ambientais

Professora Dr.<sup>a</sup> Luísa Paula Gonçalves Oliveira  
Valente da Cruz-Lopes

Professor Dr. Bruno Miguel Morais Lemos Esteves



Setembro 2017

## DEDICATÓRIA

*As árvores contam histórias,  
Gravam memórias, mesmo a nível molecular.  
Algumas árvores são imponentes,  
Outras assinalam mágoas,  
Outras trazem-nos boas recordações.*

*Incorporamos no nosso quotidiano metáforas  
Proporcionadas pelas árvores:  
“Colhemos o que semeamos”;  
“Assentamos raízes”;  
“As árvores morrem de pé”;  
“As ideias florescem e dão frutos”.*

***Dedico este trabalho  
Aos meus pais, que já partiram.  
À minha irmã, que é a luz dos meus olhos,  
Ao meu irmão, que é o meu herói  
E ao meu namorado, que é o meu amparo.***



## RESUMO

A plantação da folhosa *Eucalyptus globulus* atinge mundialmente cerca de cerca de 18 milhões de hectares, em 90 países, e destina-se fundamentalmente à produção de pasta de papel. Promover uma ecovalorização dos resíduos florestais da biomassa de *Eucalyptus globulus*, principalmente das cascas e dos ramos, mediante o desenvolvimento de possíveis aplicações de valor acrescentado, para estes resíduos é o objetivo principal deste trabalho. Para tal, os resíduos florestais, cascas e ramos de *Eucalyptus globulus* que são recursos renováveis, foram convertidos em misturas líquidas, recorrendo à liquefação, a baixa pressão, com poliálcoois, com vista à síntese de polímeros e de adesivos. Este trabalho teve quatro fases, numa primeira fase foi realizada a caracterização química desta biomassa residual e foi também, feita a respetiva, otimização das condições de liquefação; numa segunda fase, caracterizaram-se os licores obtidos, e numa terceira fase, produziram-se novos produtos, as espumas de poliuretano (PU), e os adesivos, a partir da biomassa liquefeita.

Nesta terceira fase interessou avaliar se estes novos produtos podem substituir os seus congéneres tradicionais originários do petróleo. Assim, relativamente à síntese de espumas de PU, procedeu-se à otimização da sua produção; avaliaram-se as propriedades mecânicas das espumas e testaram-se propriedades de espumas obtidas de licores, de diferentes condições de liquefação. Quanto aos adesivos produzidos testaram-se as forças de ligação e a resistência ao cisalhamento destes bioadesivos utilizando o ABES (Automated Bonding Evaluation System) e estimou-se ainda, um índice semelhante à energia de ativação da reação, de cura da resina feita com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. Na última fase do trabalho fez-se análise do ciclo de vida destes produtos de valor acrescentado obtidos dos resíduos florestais, de casca e ramos de *Eucalyptus globulus* com vista a avaliar possíveis impactes ambientais.



## ABSTRACT

The hardwood *Eucalyptus globulus* plantation reaches about 18 million hectares in the world, in 90 countries, and is intended mainly for the production of pulp and paper. Promote a forest biomass waste eco-valorisation of *Eucalyptus globulus*, mainly of bark and branches, through the development of value-added applications is the main purpose of this work. The forest residues, bark and branches of *Eucalyptus globulus* which are renewable resources, were converted into liquid mixtures by liquefaction, at low pressure, with polyhydric alcohols to synthesize polymers and adhesives. This work had four phases, the first phase was to held the chemical profile of this biomass and to optimize the liquefaction conditions; in a second phase, the obtained liqueurs were characterised, and in a third phase, new products were produced like polyurethane foams and adhesives, from liquefied biomass.

In this third stage it was assessed whether these new products can replace their traditional equivalents from oil. So, for the synthesis of PU foams, the optimization of their production was done; the mechanical properties of the foams were evaluated and liqueurs obtained from different liquefaction conditions were tested. As for the adhesives produced the shear strength of this bio-adhesive was tested using the ABES (Automated Bonding Evaluation System) and it was also estimated an index similar to the activation energy of the resin cure reaction made with liquefied *Eucalyptus globulus*. In the last phase of the work life cycle analysis of these value added products obtained from forest residues, bark and branches, were obtained to assess potential environmental impacts.



## **PALAVRAS-CHAVE**

*Eucalyptus globulus*; liquefação; poliols;  
espumas de poliuretano; adesivos.



## KEY WORDS

*Eucalyptus globulus*; liquefaction; polyol;  
polyurethane foams; adhesives.



## AGRADECIMENTOS

O trabalho aqui exposto foi realizado no Instituto Politécnico de Viseu, sob orientação científica da Professora Doutora Luísa Paula Valente Cruz-Lopes e coorientação do Professor Doutor Bruno Miguel Morais Esteves.

Assim, os meus agradecimentos são prioritariamente para a Professora Doutora Luísa Paula Valente Cruz-Lopes e para o Professor Doutor Bruno Miguel Morais Esteves, pelo acompanhamento, pelo incentivo e pelo vasto conhecimento científico de que são detentores.

Neste período, houve momentos difíceis por que passei, chegando por vezes ao desânimo, no entanto encontrei sempre uma palavra de coragem, de esperança e de conforto, da Professora Doutora Luísa Paula Valente Cruz-Lopes.

Realço e agradeço aqui a preciosa ajuda da Professora Doutora Idalina Domingos, principalmente em duas noites longas de trabalho árduo no laboratório.

De igual modo agradeço ao Professor Doutor José Vicente Rodrigues Ferreira pelo seu insubstituível e magnífico apoio, na elaboração da análise de ciclo de vida.

Saliento também e agradeço à Professora Doutora Luísa Carvalho pela abertura na alteração imprescindível da sua agenda de trabalhos no ABES, por forma a possibilitar a repetição de alguns ensaios.

Expresso também o meu agradecimento à Yuliya Dulyanska pelo seu enorme apoio, sistemática ajuda e pela sua companhia no laboratório, aos sábados, domingos e feriados.

Por fim, deixo com a devida importância, uma palavra de apreço a todos os professores do Departamento de Engenharia do Ambiente, pelo tanto que aprendi no âmbito do meu Mestrado em Tecnologias Ambientais.

Permitam-me deixar uma palavra de agradecimento e carinho ao meu namorado Horácio da Silva Dias, pelo seu incentivo, infinita paciência e ilimitada ajuda em todas as minhas atividades e/ou propósitos.

A todos os que, também, indiretamente contribuíram...

o meu obrigada...



## ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA.....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	v
PALAVRAS-CHAVE.....	vii
KEY WORDS .....	ix
AGRADECIMENTOS .....	xi
ÍNDICE GERAL .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xxiv
ÍNDICE ANEXOS .....	xxvii
ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xxx
NOTAÇÃO.....	xxxiii
Capítulo I – Introdução ao trabalho, organização e estrutura da tese.....	1
1.1.    Introdução ao trabalho.....	1
1.2.    Organização e estrutura da tese.....	2
Capítulo II - Composição química dos resíduos florestais, casca e ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	5
2.1.    Introdução.....	5
2.1.1.    Composição química .....	5
2.1.1.1.    Celulose.....	6
2.1.1.2.    Lenhina.....	8
2.1.1.3.    Hemiceluloses .....	9
2.1.1.4.    Extratáveis.....	10
2.2.    Materiais e Métodos .....	14
2.2.1.    Amostragem .....	14
2.2.2.    Moagem e crivagem.....	14
2.2.3.    Determinação da composição química.....	15
2.2.3.1.    Teor de humidade.....	15
2.2.3.2.    Teor de cinzas.....	15
2.2.3.3.    Teor de extratáveis .....	16

2.2.3.4. Teor de proteínas .....	16
2.2.3.5. Teor de taninos .....	16
2.2.3.6. Teor de lenhina.....	17
2.2.3.7. Teor de celulose .....	17
2.2.3.8. Teor de hemiceluloses .....	18
2.2.3.9. Determinação, por cromatografia gasosa, de alguns dos principais compostos químicos presentes nos extratáveis.....	19
2.3. Resultados e Discussão .....	20
2.3.1. Resultados da composição química.....	20
2.3.2. Resultados da determinação dos principais compostos químicos presentes nos extratáveis por cromatografia gasosa.....	25
2.4. Conclusões .....	29
Capítulo III - Otimização da liquefação de casca e ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	30
3.1. Introdução.....	30
3.1.1. Estudos em que se realizou a liquefação da biomassa .....	30
3.1.2. Liquefação - Solventes, catalisadores e energia.....	31
3.2. Materiais e métodos .....	37
3.2.1. Determinação da percentagem de liquefação.....	38
3.3. Resultados e discussão .....	40
3.3.1. Catalisador.....	40
3.3.2. Tamanho.....	40
3.3.3. Temperatura .....	41
3.3.4. Tempo.....	42
3.4. Conclusões .....	45
Capítulo IV - Caracterização do polioli resultante da liquefação de casca e ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	46
4.1. Introdução.....	46
4.1.1. Estudos sobre caracterização de polióis resultantes da liquefação de biomassa .....	47
4.2. Materiais e métodos .....	48
4.2.1. Determinação de parâmetros químicos e medição da viscosidade .....	49
4.2.1.1. Número de ácido .....	49
4.2.1.2. Índice OH.....	50
4.2.1.3. Estimativa da massa molar.....	51

4.2.1.4.	Medição da viscosidade .....	51
4.2.2.	Análise estrutural.....	51
4.3.	Resultados e discussão .....	52
4.3.1.	Parâmetros químicos, viscosidade e massa molecular .....	52
4.3.2.	Discussão dos FTIRs .....	56
4.4.	Conclusões .....	62
Capítulo V – Síntese de espumas de PU.....		63
5.1.	Introdução.....	63
5.1.1.	Breve referência à importância dos PUs e à evolução histórica da química dos PUs.....	64
5.1.2.	Reagentes utilizados na síntese de espumas de PU.....	66
5.1.2.1.	Isocianatos .....	66
5.1.2.2.	Polióis.....	68
5.1.2.3.	Catalisadores .....	69
5.1.2.4.	Agentes de expansão .....	69
5.1.2.5.	Surfactantes .....	70
5.1.3.	Determinação do índice $R_{NCO/OH}$ .....	71
5.1.4.	Métodos de preparação de espumas .....	71
5.1.5.	Reações que ocorrem na síntese de espumas de PU .....	72
5.1.5.1.	Reações de Polimerização .....	73
5.1.5.1.1.	Reação primária.....	73
5.1.5.1.2.	Reação secundária .....	73
5.1.5.2.	Reação de expansão .....	74
5.1.5.2.1.	Reações primárias.....	74
5.1.5.2.2.	Reação secundária.....	74
5.1.6.	Comportamento das espumas de PU quando sujeitas a tensão .....	75
5.1.7.	Revisão de conhecimentos .....	76
5.1.7.1.	Biomassa liquefeita como matéria-prima para síntese de polímeros .....	76
5.1.7.2.	Estudos de espumas de PU obtidas a partir de biomassa liquefeita .....	76
5.2.	Materiais e métodos .....	77
5.2.1.	Preparação das espumas .....	77
5.2.2.	Propriedades físicas e mecânicas .....	81
5.2.2.1.	Densidade .....	81

5.2.2.2. Ensaio Mecânico .....	81
5.3. Resultados e discussão .....	82
5.3.1. Estudo prévio.....	82
5.3.2. Espumas de PU obtidas com os licores cujas condições de liquefação foram T= 180 °C e 120 min, e relação de solventes glicerol: etilenoglicol, foi 1:1, (em volume) (RE_009) e 1:9, (em volume) (RE_020).....	82
5.3.2.1. Estudo da influência da massa de isocianato .....	82
5.3.2.2. Estudo da influência da massa de surfactante .....	85
5.3.2.3. Estudo da influência massa de catalisador .....	88
5.3.2.4. Estudo da influência da massa do agente de expansão .....	91
5.3.2.5. Estudo da influência do solvente utilizado na liquefação .....	93
5.3.3. Espumas obtidas a partir de licores resultantes de diferentes condições de liquefação.....	94
5.3.3.1. Estudo da influência do intervalo de tempo de liquefação.....	94
5.3.3.2. Estudo da influência da temperatura de liquefação.....	95
5.4. Conclusões .....	98
Capítulo VI – Síntese de colas.....	99
6.1. Introdução.....	99
6.1.1. Revisão de conhecimentos .....	100
6.1.1.2. Exemplos de bioadesivos para a indústria da madeira.....	100
6.1.2. Adesivos à base de taninos.....	100
6.1.3. Adesivos à base de lenhina.....	101
6.1.4. Outros adesivos com base na biomassa liquefeita .....	102
6.2. Material e métodos .....	103
6.2.1. Preparação dos bioadesivos e da cola tradicional de UF .....	103
6.2.2. Testes no ABES.....	103
6.3. Resultados e discussão .....	105
6.3.1. Casca de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	105
6.3.2. Ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> .....	107
6.3.3. Comparação das resinas de ramos e casca de <i>Eucalyptus globulus</i> com uma resina convencional de UF .....	108
6.3.4. Discussão sobre como determinar um índice semelhante à energia de ativação da reação de cura da resina feita com ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos .....	109

6.4.	Conclusões .....	114
Capítulo VII - Análise de ciclo de vida .....		115
7.1.	Introdução.....	115
7.2.	Material e métodos .....	117
7.2.1.	Definição do Objetivo e Âmbito do Estudo ACV .....	118
7.2.1.1.	Função do sistema e respectivas, unidades funcionais .....	118
7.2.1.2.	Limites do sistema.....	119
7.2.2.	Análise do Inventário do Ciclo de Vida (ICV) .....	120
7.2.2.1.	Cálculo dos dados.....	125
7.2.2.2.	Alocação de fluxos .....	126
7.3.	Resultados e discussão .....	126
7.3.1.	Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida (AICV) .....	126
7.3.2.	Interpretação do Ciclo de Vida.....	128
7.4.	Conclusões .....	133
Conclusões Finais .....		135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		136
Bibliografia do Capítulo II .....		137
Bibliografia do Capítulo III .....		141
Bibliografia do Capítulo IV .....		145
Bibliografia do Capítulo V .....		148
Bibliografia do Capítulo VI.....		151
Bibliografia do Capítulo VII .....		153
ANEXO A - Tabelas de extratáveis .....		154
ANEXO B - Esquema sumário com alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação de resíduos de <i>Eucalyptus globulus</i> (casca e ramos) .....		166
ANEXO C - Comparação entre as espumas de PU obtidas com o licor RE_009 e as obtidas com o licor RE_020 .....		168
ANEXO D - Exemplos de curvas características tensão vs. deformação.....		175
ANEXO E - Propriedades (índice $R_{NCO/OH}$ , densidade, módulo de compressão e resistência de compressão) das espumas de PU obtidas de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos .....		177
ANEXO F - Comparação entre as espumas de PU obtidas dos vários licores de liquefação de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> . (Estudo da influência do tempo e da temperatura de liquefação) .....		180

ANEXO G - Diagramas de entradas e de saídas dos processos de produção dos produtos de valor acrescentado.....	183
ANEXO H - Perfil ambiental de uma espuma convencional de PU e perfil ambiental de uma resina de ureia-formaldeído .....	189
ANEXO I - Simbologia e guião para classificação de ecomateriais .....	192
ANEXO J – Publicações .....	196

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática dos constituintes químicos, da casca e dos ramos, de <i>Eucalyptus globulus</i> (adaptado de Baptista, 2013).....	6
Figura 2.2 - Estrutura molecular de um segmento de uma das cadeias de celulose com a representação das ligações que se estabelecem entre os carbonos 1 e 4 (Silva, 2010).....	7
Figura 2.3 - Ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogênio na celulose. (Adaptado de Ennaert <i>et al.</i> 2016). ....	7
Figura 2.4 - Modelo de uma microfibrila de celulose com regiões cristalinas intercaladas com regiões amorfas (Rowell, Roger M., 2005, p. 156).....	7
Figura 2.5 - Os três principais precursores de lenhina e suas estruturas correspondentes em polímeros de lenhina. (adaptado de Laurichesse and Avérous, 2014).....	8
Figura 2.6 - Açúcares constituintes das hemiceluloses .....	9
Figura 2.7- Esquema simplificado de partes da fibra de <i>Eucalyptus globulus</i> (celulose, hemiceluloses e lenhina). ....	10
Figura 2.8 - Amostras iniciais de cascas (a) e ramos (b) de <i>Eucalyptus globulus</i> . .	14
Figura 2.9 - Fluxograma da determinação experimental da composição química de cascas e ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	19
Figura 2.10 - Classes de compostos e respectivas percentagens nos extrativos, nas cascas de <i>Eucalyptus globulus</i> , em diclorometano (Dic) e em etanol (Eta). ....	26
Figura 2.11 - Classes de compostos e respectivas percentagens, nos extrativos nos ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> , em diclorometano (Dic) e em etanol (Eta). ....	27
Figura 2.12 - Classes de compostos e respectivas percentagens, nos extrativos na estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> , em diclorometano (Dic) e em etanol (Eta). ....	28
Figura 3.1- Reator Parr LKT PED. ....	38
Figura 3.2 - Fluxograma do procedimento experimental da determinação da percentagem de liquefação e da preparação do polioliol.....	39
Figura 3.3 - Percentagem de liquefação de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> , de fração > 80 mesh (pó), à temperatura de 180 °C em meio ácido e básico. ....	40
Figura 3.4- Estudo da influência do tamanho na percentagem de liquefação, de casca e de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> , (à temperatura de 180°C e tempo 60 min). ....	41

Figura 3.5 - Estudo da influência da temperatura na percentagem de liquefação de casca e de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> , de fração > 80 mesh (pó), com 60 min de liquefação. ....	42
Figura 3.6- Estudo da influência do tempo na percentagem de liquefação de casca e de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> , de fração > 80 mesh (pó), para a temperatura de 180 °C. ....	42
Figura 3.7 - Esquema da liquefação em que macromoléculas (lenhina, celulose e hemicelulose) da biomassa originam fragmentos instáveis. ....	43
Figura 4.1 – Distribuição da massa molecular dos polióis de casca, ramos e estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	54
Figura 4.2 - Espectro FTIR para casca de <i>Eucalyptus globulus</i> (CE_001) liquefeita nas condições T=180 °C e t=60 min. ....	56
Figura 4.3 – Espectro FTIR para ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> (RE_009) liquefeitos a T=180°C e t=120 min. ....	57
Figura 4.4 - FTIRs correspondentes às diferentes temperaturas de liquefação, para o tempo de liquefação, 60 min, para cascas de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitas. ....	58
Figura 4.5 - FTIRs correspondentes às diferentes temperaturas de liquefação, para o tempo de liquefação, 60 min, para ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos. ....	58
Figura 4.6 - FTIRs correspondentes aos diferentes tempos de liquefação, para a temperatura de liquefação 180°C, para cascas de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitas. ....	59
Figura 4.7 - FTIRs correspondentes aos diferentes tempos de liquefação, para a temperatura de liquefação 180°C, para ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos. ....	60
Figura 5.1- Estruturas de ressonância do isocianato (Matos, 2010; Thomson, 2005, p. 37). ....	66
Figura 5.2 - Isocianatos aromáticos comercialmente mais usados, o TDI e o MDI (adaptado de Thomson 2005, p. 37). ....	67
Figura 5.3- Métodos de preparação de espumas (Vale, 2015). ....	72
Figura 5.4 - Curva característica tensão vs. deformação de uma espuma (adaptado de Kutnar and Sernek 2007). ....	75
Figura 5.5- Reagentes utilizados na síntese de espumas PU. ....	78
Figura 5.6- Misturador IKA Ost Basic. ....	79
Figura 5.7 - Máquina universal Servosis ME-405/5 ....	81
Figura 5.8- Estudo da influência da massa de isocianato nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE_009 e RE_020. ....	83
Figura 5.9 - Estudo da influência da massa de surfactante nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE_009 e RE_020. ....	86
Figura 5.10- Estudo da influência da massa de catalisador nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE_009 e RE_020. ....	89

Figura 5.11- Estudo da influência da massa do agente de expansão nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE_009 e RE_020. ....	91
Figura 5.12 - Propriedades das espumas produzidas, para licores com igual temperatura de liquefação (T=180 °C) e diferentes intervalos de tempo de liquefação. ....	94
Figura 5.13 - Propriedades das espumas produzidas, para licores com o mesmo tempo de liquefação ( $\Delta t = 60$ min) e diferentes temperaturas de liquefação. ....	96
Figura 6.1 - Extração dos açúcares nos licores RE_014R e CE_003. Com a pasta retida em cada cadinho, realizaram-se, seguidamente, os testes no ABES. ....	103
Figura 6.2 – Esquema de procedimento dos testes no ABES. ....	104
Figura 6.3 - ABES- Automated Bonding Evaluation System. ....	105
Figura 6.4 - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para a pasta de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> do licor CE_003 (T = 100 °C). ....	105
Figura 6.5 - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para a pasta de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> do licor CE_003, para T = 100°C e para T=130°C. ....	107
Figura 6.6 - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para a pasta de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> do licor RE_014R, para as várias isotérmicas, (80 °C, 100 °C, 130 °C). ....	107
Figura 6.7 - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para uma resina convencional de UF. ....	108
Figura 6.8 - Resistência ao cisalhamento em função do tempo de prensagem, para a pasta de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> do licor RE_014R, para as várias isotérmicas, (80 °C, 100 °C, 130 °C). ....	110
Figura 6.9 - Determinação da taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica (k) a 100 °C. ....	111
Figura 6.10 - Determinação da taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica (k) a 80 °C. ....	111
Figura 6.11 - Determinação da taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica (k) a 130 °C. ....	112
Figura 6.12 - Representação do logaritmo natural da velocidade de desenvolvimento da resistência isotérmica, em função, do inverso da temperatura absoluta (ln K vs. 1/T). ....	113
Figura 7.1 - Diagrama esquemático das etapas do ciclo de vida de um material. (adaptado de Eco-products Directory 2012). ....	115
Figura 7.2 - Diagrama esquemático do conceito de ecomaterial (Halada, 2013). ....	116
Figura 7.3 – Limites do sistema para ACV das espumas E26/E54. ....	119
Figura 7.4 – Limites do sistema para ACV do bioadesivo. ....	120

Figura 7.5 - Perfil Ambiental do bioadesivo (Method: CML-IA baseline V3.04/World 2000/Characterization).....	127
Figura 7.6 - Perfil Ambiental da espuma E26 (Method: CML-IA baseline V3.04/World 2000 / Characterization).....	127
Figura 7.7 - Perfil Ambiental da espuma E54 (Method: CML-IA baseline V3.04 / World 2000/Characterization).....	128
Figura 7.8 - Ficha do ecomaterial espumas de PU obtidas de ramos de <i>Eucalyplus Globulus</i> .....	131
liquefeitos.....	131
Figura 7.9 – Ficha do ecomaterial bioadesivo obtido de ramos de <i>Eucalyplus Globulus</i> liquefeitos. ....	132
Figura 3.8 - Esquema sumário de apenas alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação da biomassa lenhocelulósica (Mateus et al. (2017 b), Wettstein et al. (2012); Rasmussen et al. (2014), Huang and Fu (2013)).....	167
Figura 5.14 – Utilização de 3 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	169
Figura 5.15 – Utilização de 7 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	170
Figura 5.16 – Utilização de 14 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	170
Figura 5.17 – Utilização de 14 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b), com colocação da tampa no momento do crescimento.....	171
Figura 5.18 – Utilização de 0,05 g de surfactante na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	171
Figura 5.19 – Utilização de 0,2 g de surfactante na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 a) e RE_020 b).....	172
Figura 5.20 – Utilização de 0,1 g, 0,2 g e 0,6 g de catalisador na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_009. ....	172
Figura 5.21 – Utilização de 0,1 g, 0,2 g e 0,6 g de catalisador na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_020. ....	173
Figura 5.22 – Utilização de 0,07 g, 0,01 g e 0,09 g de agente de expansão na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_009.....	173
Figura 5.23 – Utilização de 0,1 g e 0,07 g de agente de expansão na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_020. ....	174
Figura 5.24 – Curva força vs. deformação para a espuma E56_02.....	176
Figura 5.25 – Curva força vs. deformação para a espuma E54_02.....	176

Figura 5.26 – Espumas de PU a partir do licor RE_009, cujas condições de liquefação foram $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=120\text{ min}$ . .....	181
Figura 5.27 – Espumas de PU a partir dos licores RE_010, RE_016 e RE_011R cujos tempos de liquefação foram 60 min, 15 min e 30 min, respectivamente, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . .....	181
Figura 5.28 – Espumas de PU a partir dos licores RE_010, RE_014 e RE_015 cujas temperaturas de liquefação foram $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, e $\Delta t=60\text{ min}$ . .....	182
Figura 7.10 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção da espuma E26. ....	186
Figura 7.11 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção da espuma E54. ....	187
Figura 7.12 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção do bioadesivo.....	188
Figura 7.13 - Perfil ambiental de 1kg de espuma convencional de PU. ....	190
Figura 7.14 – Perfil ambiental de 1kg de uma resina convencional de ureia-formaldeído. ....	191

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resumo dos fatores que influenciam a composição química da madeira. ....	14
Tabela 2.2- Composição química da casca e dos ramos do <i>Eucalyptus globulus</i> (em % de material seco). ....	20
Tabela 2.3- Comparação da composição química da casca e dos ramos do <i>Eucalyptus globulus</i> neste estudo com outros trabalhos publicados (em % de material seco). ....	22
Tabela 3.1 - Alguns estudos de liquefações de biomassa realizados na última década.....	35
Tabela 3.2 - Estudo da influência da relação dos solventes, nas condições ótimas de liquefação para ramos e casca de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	44
Tabela 4.1 - Índice OH e número de ácido, para vários tipos de madeira e de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	48
Tabela 4.2 - Resultados obtidos para o número de ácido ( $N_A$ ). ....	52
Tabela 4.3 - Resultados obtidos para índice OH ( $I_{OH}$ ). ....	52
Tabela 4.4- Índice OH, número de ácido e viscosidade para o poliol RE_009. ....	52
Tabela 4.5- Índice OH para os solventes usados na liquefação (adaptado de Chajacka, 2011). ....	53
Tabela 4.6 - Distribuição da massa molecular média ( $M_n$ ), da massa molar ponderada média ( $M_w$ ), da massa molecular Z média ( $M_z$ ), da massa molecular viscosimétrica ( $M_v$ ) para os polímeros de casca (CE), ramos (RE) e estilha (EE) de <i>Eucalyptus globulus</i> . ....	55
Tabela 4.7 – Atribuições de bandas FTIR para ligações químicas em grupos funcionais, em estudos realizados com biomassa. ....	61
Tabela 5.1 - Evolução histórica da química dos poliuretanos. ....	64
Tabela 5.1- Evolução histórica da química dos poliuretanos. (cont.) ....	65
Tabela 5.2- Propriedades das espumas comerciais rígidas de PU (Adaptado de Mahmood <i>et al.</i> 2016). ....	65
Tabela 5.3- Velocidade relativa de algumas reações típicas dos isocianatos (adaptado de Soares, 2012; Thomson 2005, p. 37). ....	67
Tabela 5.4 - Propriedades dos isocianatos aromáticos comercialmente mais usados (TDI e MDI) (adaptado de Thomson 2005, p. 38). ....	67
Tabela 5.5- Alguns estudos e propriedades de espumas de PU obtidas da a partir de biomassa liquefeita. ....	77

Tabela 5.6- Reagentes utilizados para a produção de espumas de PU.....	78
Tabela 5.7- Estudo da influência da massa e do tipo de surfactante na produção de PU a partir do licor RE_019 (180 °C e 60 min). .....	79
Tabela 5.8 – Massas de reagentes utilizadas na produção de espumas e condições de liquefação. ....	80
Tabela 5.9 - Estudo da influência da massa de cada reagente na produção de espumas de PU a partir dos licores RE_009 e RE_020.....	80
Tabela 5.10 - Estudo da influência da massa de isocianato nas propriedades das espumas. ....	83
Tabela 5.11 - Estudo da influência da massa de surfactante nas propriedades das espumas. ....	85
Tabela 5.12 - Estudo da influência da massa de catalisador nas propriedades das espumas. ....	88
Tabela 5.13- Propriedades mecânicas de duas rodela da espuma E54. ....	90
Tabela 5.14 - Estudo da influência da massa de agente de expansão nas propriedades das espumas. ....	91
Tabela 5.15- Estudo da influência do tempo de liquefação nas propriedades das espumas PU. ....	94
Tabela 5.16 - Estudo da influência da temperatura de liquefação nas propriedades das espumas PU.....	95
Tabela 6.1- Comparação entre adesivos à base de taninos e resinas de PF à base de lenhina (adaptado de Feng <i>et al.</i> 2013). ....	102
Tabela 6.2 - Forças de ligação para os vários tempos de prensagem testados, para a isotérmica de 80 °C. ....	106
Tabela 6.3 - Comparação da resistência ao cisalhamento máxima, das resinas de ramos e casca de <i>Eucalyptus globulus</i> , com adesão interna da resina convencional de UF. ....	109
Tabela 6.4 - Taxas de desenvolvimento da resistência isotérmica para as várias temperaturas testadas.....	112
Tabela 7.1 - Unidade funcional para cada produto de valor acrescentado.....	118
Tabela 7.2 – Entradas e saídas do processo de produção da espuma E26. ....	122
Tabela 7.3 - Entradas e saídas do processo de produção da espuma E54. ....	123
Tabela 7.4 – Entradas e saídas do processo de produção do bioadesivo. ....	124
Tabela 7.5 – Materiais/energia/transporte e respetivos produtos equivalentes na base de dados Ecoinvent 3. ....	125
Tabela 7.6 - Tratamento dos resíduos. ....	125
Tabela 7.7 – Impactes Ambientais das espumas e do bioadesivo (Method: CML-IA baseline V3.04/World 2000/Characterization).....	126

Tabela 2.4 – (A1R1DIC) Extrato de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano.....	155
Tabela 2.4 – (A1R1DIC) Extrato de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano. (cont.) .....	156
Tabela 2.5 – (A1R1ETA) Extrato de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol....	157
Tabela 2.6 – (A3R1DIC) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano.....	158
Tabela 2.7 – (A3R1ETA) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol..	159
Tabela 2.7 - (A3R1ETA) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol. (cont.) .....	160
Tabela 2.7 - (A3R1ETA) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol. (cont.) .....	161
Tabela 2.8 – (A2R1DIC) Extrato de estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano.....	162
Tabela 2.8 - (A2R1DIC) Extrato de estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano. (cont.). .....	163
Tabela 2.9 - (A2R1ETA) Extrato d de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol.....	164
Tabela 2.9 - (A2R1ETA) Extrato de estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol. (cont.) .....	165
Tabela 5.17 - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir do licor RE_009. ....	178
Tabela 5.18 - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir do licor RE_020	178
Tabela 5.19 - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir dos vários licores .....	179

## ÍNDICE ANEXOS

ANEXO A - Tabelas de extratáveis .....	154
Tabela 2.4 – (A1R1DIC) Extrato de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano.....	155
Tabela 2.4 – (A1R1DIC) Extrato de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano. (cont.) .....	156
Tabela 2.5 – (A1R1ETA) Extrato de casca de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol....	157
Tabela 2.6 – (A3R1DIC) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano.....	158
Tabela 2.7 – (A3R1ETA) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol...	159
Tabela 2.7 - (A3R1ETA) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol. (cont.) .....	160
Tabela 2.7 - (A3R1ETA) Extrato de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol. (cont.) .....	161
Tabela 2.8 – (A2R1DIC) Extrato de estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano.....	162
Tabela 2.8 - (A2R1DIC) Extrato de estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> em diclorometano. (cont.). .....	163
Tabela 2.9 - (A2R1ETA) Extrato d de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol.....	164
Tabela 2.9 - (A2R1ETA) Extrato de estilha de <i>Eucalyptus globulus</i> em etanol. (cont.). .....	165
ANEXO B - Esquema sumário com alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação de resíduos de <i>Eucalyptus globulus</i> (casca e ramos) .....	166
Figura 3.8 - Esquema sumário de apenas alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação da biomassa lenhocelulósica (Mateus et al. (2017 b), Wettstein et al. (2012); Rasmussen et al. (2014), Huang and Fu (2013)).....	167
ANEXO C - Comparação entre as espumas de PU obtidas com o licor RE_009 e as obtidas com o licor RE_020 .....	168
Figura 5.14 – Utilização de 3 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	169
Figura 5.15 – Utilização de 7 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	170
Figura 5.16 – Utilização de 14 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	170

Figura 5.17 – Utilização de 14 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b), com colocação da tampa no momento do crescimento.....	171
Figura 5.18 – Utilização de 0,05 g de surfactante na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 (a) e RE_020 (b).....	171
Figura 5.19 – Utilização de 0,2 g de surfactante na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE_009 a) e RE_020 b).....	172
Figura 5.20 – Utilização de 0,1 g, 0,2 g e 0,6 g de catalisador na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_009. ....	172
Figura 5.21 – Utilização de 0,1 g, 0,2 g e 0,6 g de catalisador na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_020. ....	173
Figura 5.22 – Utilização de 0,07 g, 0,01 g e 0,09 g de agente de expansão na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_009.....	173
Figura 5.23 – Utilização de 0,1 g e 0,07 g de agente de expansão na síntese de espumas de PU a partir do licor RE_020. ....	174
ANEXO D - Exemplos de curvas características tensão vs. deformação.....	175
Figura 5.24 – Curva força vs. deformação para a espuma E56_02.....	176
Figura 5.25 – Curva força vs. deformação para a espuma E54_02.....	176
ANEXO E - Propriedades (índice $R_{NCO/OH}$ , densidade, módulo de compressão e resistência de compressão) das espumas de PU obtidas de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos .....	177
Tabela 5.17 - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir do licor RE_009. ....	178
Tabela 5.18 - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir do licor RE_020	178
Tabela 5.19 - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir dos vários licores .....	179
ANEXO F - Comparação entre as espumas de PU obtidas dos vários licores de liquefação de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> . (Estudo da influência do tempo e da temperatura de liquefação) .....	180
Figura 5.26 – Espumas de PU a partir do licor RE_009, cujas condições de liquefação foram $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta t=120\text{ min}$ . ....	181
Figura 5.27 – Espumas de PU a partir dos licores RE_010, RE_016 e RE_011R cujos tempos de liquefação foram 60 min, 15 min e 30 min, respectivamente, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	181
Figura 5.28 – Espumas de PU a partir dos licores RE_010, RE_014 e RE_015 cujas temperaturas de liquefação foram $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, e $\Delta t=60\text{ min}$ .....	182

ANEXO G - Diagramas de entradas e de saídas dos processos de produção dos produtos de valor acrescentado.....	183
.....	183
Figura 7.10 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção da espuma E26. ....	186
Figura 7.11 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção da espuma E54. ....	187
Figura 7.12 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção do bioadesivo.....	188
ANEXO H - Perfil ambiental de uma espuma convencional de PU e perfil ambiental de uma resina de ureia-formaldeído .....	189
Figura 7.13 - Perfil ambiental de 1kg de espuma convencional de PU. ....	190
Figura 7.14 – Perfil ambiental de 1kg de uma resina convencional de ureia-formaldeído. ....	191
ANEXO I - Simbologia e guião para classificação de ecomateriais .....	192
ANEXO J – Publicações .....	196

## ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>SIADEB</b>	Sociedade Ibero-Americana para o Desenvolvimento das Biorrefinarias (Sociedad Iberoamericana para el Desarrollo de las Biorrefinerías)
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>FTIR</b>	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflection (Reflexão Total Atenuada)
<b>TAPPI</b>	Tecnical Association of Pulp and Paper Industry (Associação Técnica da Indústria da Pasta e do Papel)
<b>GPC</b>	Gel permeation chromatography (Cromatografia de Permeação de Gel)
<b>ABES</b>	Automated Bonding Evaluation System (Sistema de avaliação de ligação automatizada)
<b>H</b>	Unidades do tipo p-hidroxifenilo
<b>G</b>	Unidades do tipo guaiacilo
<b>S</b>	Unidades do tipo seringilo
<b>BSTFA</b>	N, O-Bis(trimetil)silil- trifluoroacetamida
<b>Dic</b>	Diclorometano
<b>Eta</b>	Etanol
<b>DEG</b>	Dietilenoglicol
<b>EG</b>	Etilenoglicol
<b>Gly</b>	Glicerol

<b>PEG</b>	Polietilenoglicol
<b>EC</b>	Etilenocarbonato
<b>PC</b>	Polipropilenocarbonato
<b>RE_00x</b>	Liquefação (número 00x) de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i>
<b>CE_00x</b>	Liquefação (número 00x) de casca de <i>Eucalyptus globulus</i>
<b>MDI</b>	Diisocianato de difenilmetano
<b>TDI</b>	Diisocianato de tolueno
<b>DBTDL</b>	Dilaurato de dibutil-estanho
<b>DABCO</b>	4-diazabicyclo [2,2,2] octano
<b>CFCs</b>	Clorofluorcarbonetos
<b>E0x</b>	Espuma número 0x
<b>UF</b>	Ureia-formaldeído
<b>MUF</b>	Melamina-ureia-formaldeído
<b>MF</b>	Melamina-formaldeído
<b>PF</b>	Fenol-formaldeído
<b>WBP</b>	Wood Based Panels (Painéis à base de madeira)
<b>MDF</b>	Dry-Process Fiberboard (Painéis de fibra de processo a seco)
<b>HPL</b>	High Pressure Laminates (Laminados de alta pressão)
<b>ACV</b>	Análise de Ciclo de Vida
<b>ICV</b>	Inventário Ciclo de Vida
<b>AICV</b>	Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida



## NOTAÇÃO

### Capítulo II

<b>W</b>	Teor de humidade	(%)
<b>Z</b>	Teor de cinzas	(%)
<b>E</b>	Teor de extrativos	(%)
<b>P</b>	Teor de proteínas	(%)
<b>K<sub>Z</sub></b>	Coefficiente de teor de cinzas	
<b>K<sub>E</sub></b>	Coefficiente de teor de extratáveis	
<b>T</b>	Teor de taninos	(%)
<b>K<sub>P</sub></b>	Coefficiente de teor de proteínas	(%)
<b>L</b>	Teor de lenhina	(%)
<b>K<sub>T</sub></b>	Coefficiente de teor de taninos	
<b>C</b>	Teor de celulose	(%)

### Capítulo III

<b>M<sub>s</sub></b>	Massa de resíduos sólidos obtidos da liquefação (após filtração a vácuo e secagem até peso constante)	(g)
<b>M<sub>I</sub></b>	Massa inicial de biomassa utilizada na liquefação	(g)
<b>T</b>	Temperatura de liquefação	(°C)
<b>Δt</b>	Intervalo de tempo de liquefação	(min)

### Capítulo IV

<b>N<sub>A</sub></b>	Número de ácido	(mg KOH g <sup>-1</sup> )
<b>A</b>	Volume da solução de NaOH necessário para titular a amostra	(mL)
<b>B</b>	Volume da solução de NaOH necessário para titular o branco	(mL)
<b>C</b>	Concentração da solução de NaOH	(mol L <sup>-1</sup> )
<b>W</b>	Massa do poliol	(g)
<b>56,1</b>	Massa molar de KOH	(g mol <sup>-1</sup> )
<b>56100</b>	Massa molar de KOH	(mg mol <sup>-1</sup> )
<b>I<sub>OH</sub></b>	Índice OH	(mg KOH g <sup>-1</sup> )
<b>M<sub>n</sub></b>	Massa molar do poliol	(g mol <sup>-1</sup> )
<b>f</b>	Funcionalidade	
<b>ϑ</b>	Comprimento de onda	(cm <sup>-1</sup> )

## Capítulo V

<b>R<sub>NCO/OH</sub></b>	Razão entre número de grupos OH e número de grupos NCO	
<b>m<sub>iso</sub></b>	Massa de isocianato	(g)
<b>m<sub>poliol</sub></b>	Massa de poliol	(g)
<b>%NCO</b>	Conteúdo de grupos NCO no MDI M229 (31,1%).	
<b>0,042</b>	Massa molar do grupo NCO	(g mmol <sup>-1</sup> )
<b>F10</b>	Força para 10% de altura do provete	(N)

## Capítulo VI

<b>F</b>	Força de ligação	(N)
<b>Δt</b>	Tempo de prensagem	(s)
<b>RC</b>	Resistência ao cisalhamento	(MPa)
<b>K</b>	Constante de velocidade ou taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica	(N mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>A</b>	Fator pré-exponencial (Equação de Arrhenius)	
<b>T</b>	Temperatura absoluta (Equação de Arrhenius)	(K)
<b>R</b>	Constante dos Gases Ideais	(kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>Ea</b>	Energia de ativação	(kJ mol <sup>-1</sup> )



## Capítulo I – Introdução ao trabalho, organização e estrutura da tese

### 1.1. Introdução ao trabalho

Este trabalho teve como objetivo a produção de produtos de valor acrescentado a partir de resíduos florestais, de casca e ramos, de *Eucalyptus globulus* para tal, foi feita e otimizada a sua transformação, por via, da liquefação, desta biomassa, em licores, que posteriormente, foram utilizados na síntese de produtos de valor acrescentado, espumas de poliuretano e em adesivos para madeira. Com este trabalho visa-se assim contribuir para ajudar a mudar de uma química assente nos produtos e nos processos, com base no conceito de refinaria e no petróleo, para uma química mais verde, e sustentável no âmbito do conceito de biorrefinaria. Segundo, a Sociedade Ibero-Americana para o Desenvolvimento das Biorrefinarias (SIADEB), biorrefinaria é “uma instalação industrial que procura a utilização integral da biomassa, de forma sustentável, para a produção simultânea de biocombustíveis, energia, materiais e produtos químicos, preferencialmente de valor acrescentado.” A biomassa residual tem características muito especiais tais como: a abundância natural, a renovabilidade ao longo do ano, a reciclabilidade e a facilidade de acessibilidade. Estas características levam a que a biomassa seja uma candidata promissora e alternativa à utilização do petróleo, cujo custo, a não renovabilidade/escassez, a emissão de dióxido de carbono, e consequentes alterações climáticas, são aspetos negativos mais do que suficientes, para fomentar a procura da biomassa, não só como fonte de energia, mas também, como fonte de matéria-prima para síntese de produtos químicos. É neste contexto que aqui se fez a liquefação de resíduos de *Eucalyptus globulus* (casca e ramos) com vista, a síntese de produtos de valor acrescentado. Pode-se argumentar que na liquefação, desta biomassa, se recorreu a álcoois polihídricos, e que na síntese de espumas, se utilizou o isocianato, e que estes compostos químicos provêm do petróleo, e que portanto, os produtos de valor acrescentado obtidos não são 100% independentes deste combustível fóssil. Mas com este trabalho ficou provado que a biomassa residual de *Eucalyptus globulus*, pode ser integralmente aproveitada na indústria da pasta de papel e afins, e deste modo estes resíduos, podem deixar de existir enquanto resíduos, e como defendem os investigadores, Mateus e Santos (2017) “*se a formulação de um produto/material engloba alguns componentes de fontes naturais, então esse produto deve ser rotulado como um produto mais sustentável.*”

Chegar a produtos totalmente independentes do uso do petróleo, ou de outros combustíveis fósseis não renováveis, é um caminho longo e este trabalho é apenas um passo. Neste trabalho produziram-se espumas de PU, de licores provenientes de ramos de *Eucalyptus globulus*, em diferentes condições de liquefação e avaliaram-se as propriedades mecânicas destas espumas tendo-se concluindo ser semelhantes, em alguns casos, até superiores, às tradicionais espumas de PU. Neste trabalho também, se sintetizou um bioadesivo para madeiras, com base na cura da resina feita com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. É sabido que o desenvolvimento de painéis à base de madeira está dependente da evolução de adesivos, assim o aperfeiçoamento deste bioadesivo feito com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, pode ser um rota viável e alternativa, aos tradicionais adesivos com base no formaldeído.

As espumas de PU e o bioadesivo, sintetizados neste trabalho a partir de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, constituem produtos de valor acrescentado e contribuem para o desenvolvimento de uma química que se quer mais verde, e para que num futuro que se deseja cada vez mais próximo, os processos e os produtos sejam desenvolvidos numa ótica de sustentabilidade ambiental, de ecologia industrial e também, de economia circular.

## **1.2. Organização e estrutura da tese**

Para além da organização e estrutura (Capítulo I) esta tese tem mais seis capítulos, cada capítulo tem como estrutura comum: introdução ao capítulo, com definição de objetivos, alguns aspetos teóricos e/ou uma breve revisão de conhecimentos; materiais e métodos; resultados e discussão, e por fim, conclusões.

**Capítulo II** - Composição química dos resíduos florestais: casca e ramos de *Eucalyptus globulus*. Este capítulo engloba:

1. Determinação dos teores: de cinzas, de humidade, de extrativos, de proteínas, de taninos, de lenhina, de celulose e de hemiceluloses desta biomassa;
2. Determinação, por cromatografia gasosa, de alguns dos principais compostos químicos presentes nos extratáveis.

**Capítulo III** - Determinação das condições ótimas de liquefação de casca e ramos de *Eucalyptus globulus*. Este capítulo engloba:

1. Otimização dos parâmetros da liquefação: tempo, temperatura, tipo de catalisador e tamanho da fração da biomassa, quer de ramos, quer de casca, de *Eucalyptus globulus*;
2. Estudo da influência da relação dos solventes utilizados na liquefação, no rendimento da própria liquefação.

**Capítulo IV** - Caracterização do polioli resultante da liquefação de casca e ramos de *Eucalyptus globulus*. Este capítulo engloba:

1. Determinação dos parâmetros químicos (número de ácido e índice OH) e físicos (viscosidade) do polioli de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos;
2. Análise estrutural (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)) dos polióis resultantes da liquefação da biomassa *Eucalyptus globulus*.
3. Determinação, por cromatografia de permeação de gel (GPC), da distribuição da massa molar dos polióis.

**Capítulo V**- Síntese de espumas de poliuretano (PU) de casca e ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. Este capítulo engloba:

1. Otimização do processo de síntese das espumas de PU;
2. Determinação das propriedades mecânicas das espumas de PU.

**Capítulo VI** - Síntese de colas a partir de casca e ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. Este capítulo engloba:

1. Avaliação da força de ligação e da resistência ao cisalhamento destes adesivos utilizando o ABES (Automated Bonding Evaluation System);
2. Determinação de um índice semelhante à energia de ativação da reação, de cura da resina feita com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos.

**Capítulo VII** - Análise de ciclo de vida (ACV) para os produtos de valor acrescentado obtidos de biomassa de *Eucalyptus globulus*. Este capítulo engloba:

1. Elaboração da ACV de três dos produtos de valor acrescentado obtidos neste trabalho, duas espumas de poliuretano e um bioadesivo.
2. Apresentação de um esboço de possíveis fichas para ecomateriais futuros, a desenvolver a partir destes produtos de valor acrescentado obtidos resíduos florestais de *Eucalyptus globulus*.

## **Capítulo II - Composição química dos resíduos florestais, casca e ramos de *Eucalyptus globulus***

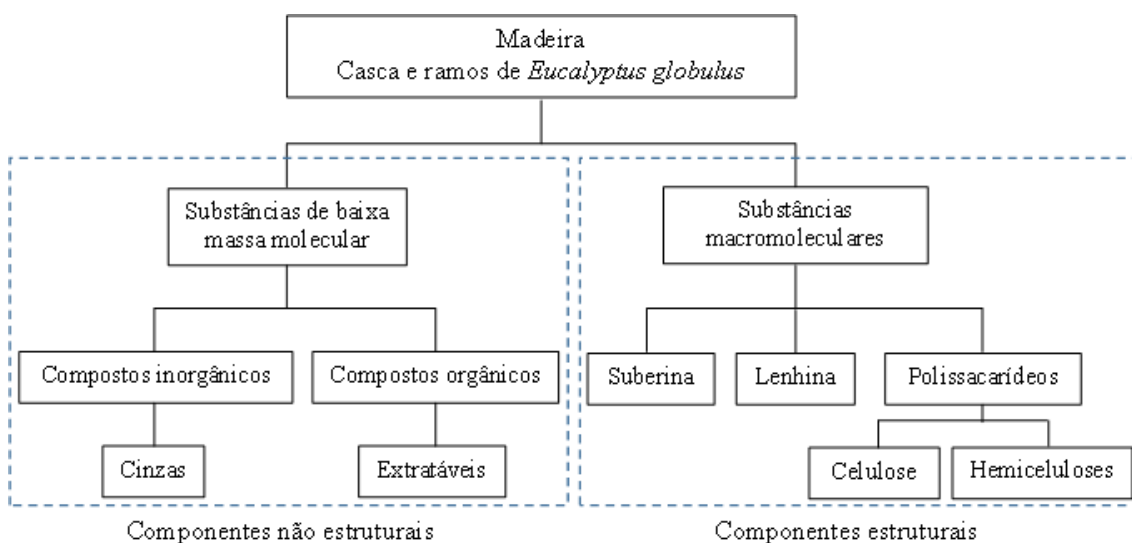
### **2.1. Introdução**

O *Eucalyptus* é a folhosa mais importante para a indústria da pasta do papel. Mundialmente a plantação desta folhosa abrange cerca de 18 milhões de hectares, em 90 países (Neiva *et al.* 2015). Portugal foi o primeiro país a recorrer às plantações de *Eucalyptus globulus* em grande escala, para produzir papel de alta qualidade (Miranda *et al.* 2012). Em Portugal, a área plantada com esta folhosa representa aproximadamente 31% da área plantada em todo o mundo, ocupando assim Portugal o terceiro lugar a nível mundial (Domingues *et al.* 2010, Melo *et al.* 2012). O consumo desta espécie para a produção de pasta de papel, na Europa, atinge cerca de 13 708 milhões de m<sup>3</sup>, por ano (Miranda *et al.* 2013). Se atendermos que, por cada, 5x10<sup>5</sup> toneladas de *Eucalyptus globulus* para produção de pasta de papel se obtêm, só em casca, 1x10<sup>5</sup> toneladas (Melo *et al.* 2012) e considerarmos a riqueza, em termos de biopolímeros, desta biomassa, devemos encarar estes resíduos florestais como matérias-primas valiosas na síntese de novos produtos. Neste contexto, a ecovalorização dos resíduos florestais, da casca e dos ramos de *Eucalyptus globulus* resultante indústria da pasta do papel e afins, constitui um desafio importante, quer a nível ambiental, quer a nível económico, e uma via promissora, a considerar na síntese de produtos de valor acrescentado. Neste Capítulo II o principal objetivo visa determinar a composição química destes resíduos florestais, casca e ramos de *Eucalyptus globulus*.

#### **2.1.1. Composição química**

A madeira, a casca e os ramos, das árvores são materiais heterogéneos constituídos por dois tipos de componentes: os estruturais e os não estruturais (Baptista, 2015). Os componentes estruturais fazem parte das células; são macromoléculas de natureza polimérica, neste tipo de componentes incluem-se a celulose, a lenhina, as hemiceluloses e a suberina. Para os componentes estruturais serem removidos é necessário proceder à respetiva despolimerização (total ou parcial) e à solubilização através de tratamentos químicos (Baptista, 2015). Os componentes não estruturais, como a designação indica, são extracelulares, têm baixa massa molecular, e podem ser removidos, por processos físicos. Este tipo de componentes subdivide-se em dois

grupos, os extractáveis (compostos orgânicos) e as cinzas (compostos inorgânicos), como indicado na Figura 2.1 (Baptista, 2015).

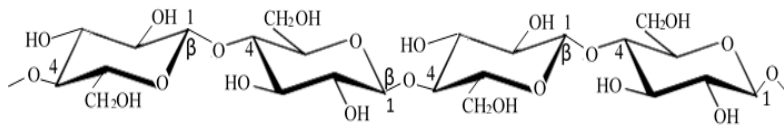


**Figura 2.1** - Representação esquemática dos constituintes químicos, da casca e dos ramos, de *Eucalyptus globulus* (adaptado de Baptista, 2013).

Seguidamente resume-se, em linhas muito gerais, os principais componentes estruturais, celulose, hemiceluloses, lenhina e os extrativos. Cabe realçar, Miranda *et al.* (2013) demonstraram que na casca de *Eucalyptus globulus*, a quantidade de suberina é residual (0,98%) (Miranda *et al.* 2013).

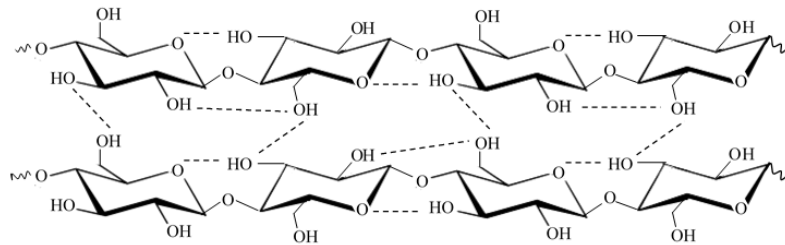
### 2.1.1.1.Celulose

A celulose é dos polímeros mais abundantes da natureza, é altamente estável e insolúvel em água, e representa cerca de 50% do peso seco da madeira (Mateus *et al.* 2017). Pode representar-se este homopolímero por  $[C_6(H_2O)_5]_n$ ,  $n$  representa o grau de polimerização, e assume o valor de 10 000 ou superior (Pan, 2011). A celulose é formada, por unidades, de  $\beta$ -D-glucose ligadas entre si, por ligações glicosídicas que ocorrem nos carbonos 1 e 4 (Figura 2.2) (Silva, 2010). É de realçar que a estrutura da celulose não varia de uma espécie de árvore para outra (Akash, 2015).



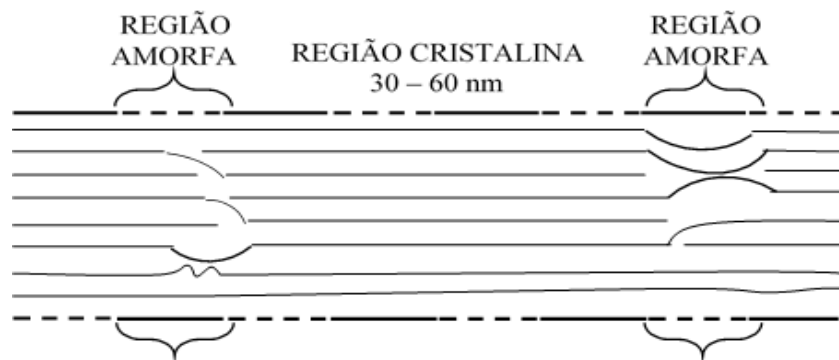
**Figura 2.2** - Estrutura molecular de um segmento de uma das cadeias de celulose com a representação das ligações que se estabelecem entre os carbonos 1 e 4 (Silva, 2010).

A celulose é um polímero linear, mas tem uma estrutura rígida e tridimensional que é assegurada, por ligações de hidrogénio e também, por forças de *Van der Waals*. Saliente-se que, o facto de cada unidade de  $\beta$ -D-glucose possuir três grupos hidroxilo (-OH) faz com que haja ligações, intramoleculares e intermoleculares, de hidrogénio (Figura 2.3). Estas ligações conferem rigidez e dificuldade em liquefazer à celulose.



**Figura 2.3** - Ligações intermoleculares e intramoleculares de hidrogénio na celulose. (Adaptado de Ennaert *et al.* 2016).

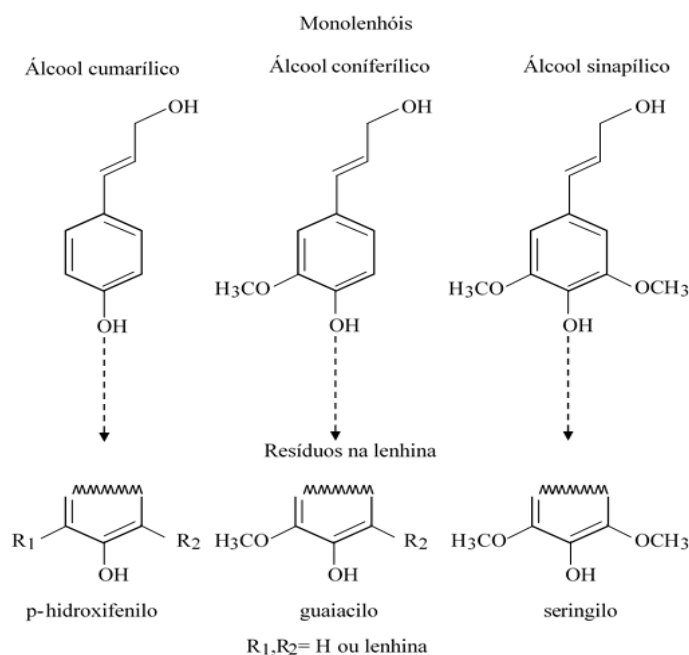
Esta forma de celulose é chamada de celulose cristalina e representa cerca de 30% do peso seco da madeira e dentro da celulose cristalina, existe uma outra forma de celulose, sua congénere, mas desordenada, a celulose amorfa (Figura 2.4). A celulose amorfa é mais suscetível à liquefação do que a celulose cristalina (Mateus *et al.* 2017).



**Figura 2.4** - Modelo de uma microfibrila de celulose com regiões cristalinas intercaladas com regiões amorfas (Rowell, Roger M., 2005, p. 156).

### 2.1.1.2. Lenhina

A palavra lenhina deriva do latim *lignum*, que significa madeira. A lenhina é, a seguir à celulose, o polímero natural mais abundante no planeta (Mahmood *et al.* 2016). A lenhina é um polímero aromático tridimensional, fortemente reticulado, constituído por unidades de fenilpropano, unidas entre si, por ligações carbono-carbono (condensadas) ou por ligações éter (C-O-C) (Mahmood *et al.* 2016, Pan, 2011). A fórmula de estrutura da lenhina é bastante complexa, e é diferente consoante se trata de uma resinosa ou de uma folhosa (Laurichesse and Avérous, 2014). A estrutura química da lenhina deriva de três álcoois precursores aromáticos (monolenhóis), conforme esquematizado na Figura 2.5. Estes álcoois são: o p-cumarílico, coniferílico e o sinapílico. Estes monolenhóis dão origem a subestruturas fenólicas: p-hidroxifenilo (representado por H, deriva do álcool cumarílico), guaiacilo (representado por G, deriva do álcool coniferílico) e o seringilo (representado por S, deriva do álcool sinapílico). (Laurichesse and Avérous, 2014).



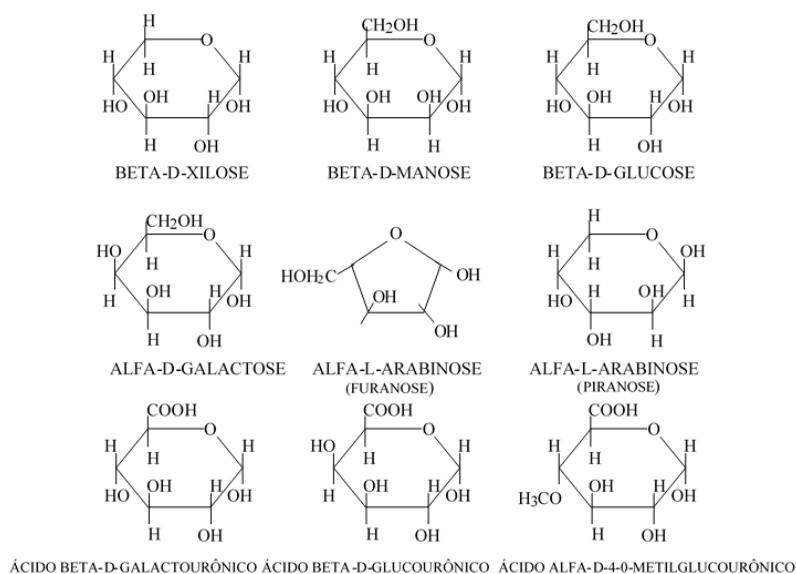
**Figura 2.5** - Os três principais precursores de lenhina e suas estruturas correspondentes em polímeros de lenhina. (adaptado de Laurichesse and Avérous, 2014).

A fórmula de estrutura da lenhina de uma folhosa é diferente da estrutura de uma resinosa, porque numa folhosa as principais subestruturas fenólicas, são principalmente unidades G e S e, apenas vestígios de unidades H, enquanto que na lenhina de uma resinosa a principal subestrutura é a G e em menor concentração a H (Laurichesse and Avérous, 2014). Segundo, vários investigadores no *Eucalyptus globulus* a proporção

relativa das subestruturas fenólicas S, G e H, é respetivamente, 84:14:1 (Lupoi *et al.* 2015). Porém, outros demonstraram uma relação ligeiramente diferente, a razão 84:14:2 (Evtuguin and Neto, 2007). Salienta-se, ainda, que a lenhina é formada por unidades de fenilpropano ligadas entre si, por dois tipos de ligações, as ligações éter (C-O-C) ou as ligações C-C condensadas, a percentagem das ligações éter é 56%, nas resinosas e 72%, nas folhosas. É de salientar que destes dois tipos de ligações, as ligações éter podem ser mais facilmente quebradas, por liquefação (Mahmood *et al.* 2016). A lenhina tem imensos grupos funcionais, tais como o carbonilo, carboxílico, hidroxilo alifático, hidroxilo aromático, metoxilo, etc., (Laurichesse and Avérous, 2014; Lupoi *et al.* 2015; Mahmood *et al.* 2016), em média, por cada 100 unidades de fenilpropano, existem 100 a 150 unidades metoxi, 9 a 30 unidades hidroxilo aromático, 15 a 20 anéis benzilo e 20 unidades carbonilo (Akash, 2015). Este carácter altamente funcional da lenhina faz com que possa ser modificada de modo a constituir uma matéria-prima promissora, na síntese de produtos de valor acrescentado.

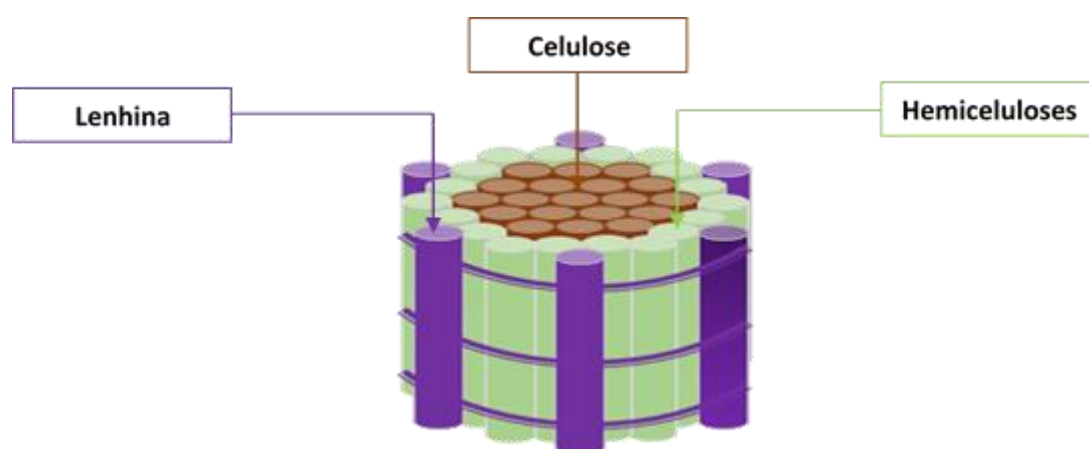
### 2.1.1.3.Hemiceluloses

As hemiceluloses são polissacarídeos são constituídos fundamentalmente por pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (glucose, manose, galactose), estão também presentes, mas em pequenas quantidades o ácido D-galacturónico, o ácido D-glucurónico e o seu derivado ácido 4-O-metilglucurónico, conforme Figura 2.6 (Mateus *et al.* 2017; Faria, 2010).



**Figura 2.6** - Açúcares constituintes das hemiceluloses (Faria, 2010).

Existe vários tipos e estruturas de hemiceluloses tais como: as glucuronoxilanas, as arabinoglucuronoxilanas, as galactoglucomananas, as glucomananas e as arabinogalactanas. As hemiceluloses numa folhosa e numa resinosa são diferentes, quer em quantidade, quer no tipo de açúcares que as constituem (Silva, 2010). Nas folhosas, o teor de hemiceluloses é mais elevado do que nas resinosa e, predominam as xilanas, enquanto que nas resinosa predominam glucomananas (Faria, 2010; Silva, 2010). Os tecidos da biomassa lenhocelulósica são comparáveis a compósitos, em que matriz é constituída pela celulose e os elementos de reforço são essencialmente formados pela lenhina e hemiceluloses (Figura 2.7).



**Figura 2.7-** Esquema simplificado de partes da fibra de *Eucalyptus globulus* (celulose, hemiceluloses e lenhina).

#### 2.1.1.4.Extratáveis

Como o nome indica, extratáveis são compostos que podem ser extraídos da madeira, mediante a utilização de solventes (Monica *et al.* 2009, pp. 147-173; Rowell, Roger M., 2005, pp. 53-56; Shiraishi, Nobuo *et al.* 2000, pp. 213-242). Existem várias classificações de extratáveis uma delas é a sua subdivisão em lipofílicos e em hidrofílicos (Sjöström, Eero, 1992, pp. 90-108). A fração lipofílica pode ser removida com solventes não polares, como diclorometano e o éter etílico, ao passo que a fração hidrofílica pode ser extraída com água ou outros solventes polares, como a acetona e o etanol. Os extratáveis, ou também denominados extrativos, no *Eucalyptus globulus* representam entre 1,6 a 1,8%, da respetiva madeira, (Gomes, 2014), mas apesar de representarem uma percentagem baixa do peso da madeira desempenham um papel crucial na proteção da árvore contra danos microbiológicos, fungos e insetos (Gomes, 2014). Num estudo recente em que se usou casca de *Eucalyptus globulus* ficou provado

que a fração lipofílica contém inúmeros compostos entre os quais foram identificados: 21 ácidos gordos, 8 álcoois alifáticos de cadeia longa, 4 compostos aromáticos, 2 esteróis, 9 triterpenóides (Patinha *et al.* 2013). Outros estudos demonstram ainda que esta fração lipofílica, existente na casca de *Eucalyptus globulus*, é rica em ácidos triterpénicos, principalmente ácidos ursólico, betulínico e oleanólico (Domingues *et al.* 2010, Domingues *et al.* 2011, Melo *et al.* 2012). Quanto à fração hidrofílica dos extratáveis, também são inúmeros os compostos da madeira, e destacam-se os taninos, os flavonóides, e também, os lenhanos e os estilbenos (Sjöström, Eero, 1992, pp. 90 - 108). O teor de extratáveis existentes na casca é bastante superior ao da madeira da mesma árvore (Sakai, K., 2000, pp. 243-274). Neste âmbito destaca-se a investigação de Miranda *et al.* (2012) que demonstrou que a percentagem de extratáveis polares, na casca de *Eucalyptus globulus* (5,3%) é superior ao determinado na respetiva madeira (1,6%) (Miranda *et al.* 2012). É de referir que, o teor de extratáveis pode variar de acordo com vários fatores, incluindo ambientais, genéticos e sazonais (Sakai, K., 2000, pp. 243-274).

A composição química da madeira varia consoante o tipo de árvore. Em geral, a madeira de uma folhosa (hardwood), contém mais hemiceluloses do que a madeira de uma resinosa (softwood), mas menos lenhina (Hon, David N., pp. 275-384). A composição química da madeira de uma folhosa ou de uma resinosa muda de espécie para espécie (Kilulya *et al.* 2014, Neiva *et al.* 2015). Neiva *et al.* (2015) estudaram doze espécies de eucalipto: *Eucalyptus botryoides*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis*, *Corymbia maculata*, *Eucalyptus ovata*, *Eucalyptus propinqua*, *Eucalyptus resinifera*, *Eucalyptus rudis*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus sideroxylon*, e *Eucalyptus viminalis*, e verificaram diferenças significativas em relação ao conteúdo de extratáveis (6,1-18,9%), de lenhina (21,6-30,8%) e de holocelulose (55,4-70,1%). É de salientar que o género *Eucalyptus* compreende cerca de mais de 700 espécies e diferentes híbridos (Neiva *et al.* 2015). Na mesma árvore, a composição é também, diferente consoante se trate do tronco, dos ramos, das raízes, das cascas ou das agulhas (Sjöström, Eero, (1992), pp. 90-108). Vários investigadores determinaram a composição química de várias partes do *Eucalyptus globulus*, nomeadamente casca e ramos, e por exemplo, registaram o valor de 6,3%, na casca, 16,7%, nos ramos, para o teor de extratáveis, e para a celulose, os valores foram 51,5% e 41,2%, para casca e ramos, respetivamente (Pereira *et al.* 1988).

Outros fatores que influenciam a composição química da madeira é a idade da árvore e localização geográfica (Kilulya *et al.* 2014; Hon, David N., 2000, pp. 243-274). Estudos efetuados mostraram que *Eucalyptus globulus* com 11 anos, a composição sumária foi de 5,7 % de extratáveis, 21,0 %, de lenhina insolúvel e 3,4 % de lenhina solúvel, já com 2 e 3 anos, os resultados foram: teor de extratáveis de 4,2 e 6,9%, lenhina insolúvel de 22,3 e 25,7% e a lenhina solúvel de 4,6 e 2,9 %, respetivamente (Almeida, 2006). Num outro estudo, Esteves *et.al* (2013) concluíram que com a idade o teor de extratáveis na madeira de *Eucalyptus globulus* aumenta, principalmente devido ao aumento dos extratáveis em etanol, já que em diclorometano e água são praticamente constantes. Neste estudo ficou também provado que a lenhina Klason praticamente não se altera com a idade embora se tenha verificado uma ligeira subida (Domingos *et al.* 2013). O efeito da localização também determina a composição química da madeira de uma árvore. Vários investigadores concluíram que o conteúdo em extratáveis lipofílicos depende do tipo de solo, e provaram que solos com elevado teor de argila e matéria orgânica dão, ao contrário de solos arenosos, origem a madeiras com elevada concentração em extratáveis lipofílicos (Kilulya *et al.* 2014).

Recentemente foi também investigada a composição lipofílica e fenólica da madeira de *Eucalyptus grandis* cultivada em Portugal, Brasil e África do Sul. Para além de se ter identificado 51 compostos fenólicos, concluiu-se que há uma variação significativa da composição lipofílica e fenólica, com a localização geográfica. A madeira de *Eucalyptus grandis* com origem no Brasil tem o maior conteúdo de compostos fenólicos (528,43 mg g<sup>-1</sup> de extrato), seguidos da de Portugal (409,82 mg g<sup>-1</sup> de extrato), e da de África do Sul (382,68 mg g<sup>-1</sup> de extrato) (Santos *et al.* 2017). Ainda neste contexto destacam-se os estudos de Gominho *et al.* (2012) que determinaram a composição química de *Eucalyptus globulus* em seis locais diferentes de Portugal, e registaram, que quanto a extratáveis, variaram entre 11,3 a 17,4%, a lenhina oscilou entre 24,0 a 25,5% e celulose situou-se na gama de 55,4 a 60,4 %. (Gominho *et al.* 2012). Outro estudo, Esteves *et al.* (2013) provaram que dentro do tronco *Eucalyptus globulus* com 15 anos de idade, existe uma variação radial da composição química no sentido medula-casca. Neste estudo ficou demonstrado que o teor de extratáveis, em diclorometano e água, diminuem no sentido medula-casca, embora neste sentido aumente, quer os extratáveis em etanol, quer a lenhina Klason (Esteves *et al.* 2013).

Para além, de todos os fatores já mencionados, refira-se que após o corte da árvore o conteúdo de extratáveis lipofílicos altera-se, assim a composição é diferente consoante se trata de madeira fresca ou madeira armazenada (Brand e Muñiz, 2012; Sjöström, Eero. (1992), pp. 90-108). Um estudo em que se utilizou casca de *Eucalyptus dunnii* prova que o conteúdo em cinzas e, em extratáveis é maior na primavera e no verão, e que, também, o tempo de armazenamento tem influência nos resultados das análises da composição química, pois devido à oxidação dá-se a transformação dos extratáveis, e como consequência a solubilidade aumenta (Brand e Muñiz, 2012). Outro facto que afeta a composição química é a fração granulométrica da biomassa utilizada nos ensaios. Neste âmbito, Miranda *et al.* (2013) determinaram a composição química de casca de *Bétula pendula* e da casca de *Eucalyptus globulus* de três frações: a fina (com tamanho inferior a 0,180 mm); a média (com tamanho entre 0,250 e 0,450 mm) e a grosseira (com tamanho superior a 2 mm), e concluíram, haver diferenças significativas consoante a fração granulométrica utilizada. Neste estudo, para a casca de *Eucalyptus globulus*, para a fração fina, a fração média e a fração grosseira, obteve-se um teor total de extratáveis, igual a 11%, 6,2% e 5,5%, respetivamente, ficando assim notório, que quanto menor é o tamanho da partícula, maior é o teor total de extratáveis. No entanto, para os componentes estruturais, as diferenças obtidas foram insignificantes ou sem um padrão de variação consistente (Miranda *et al.* 2013).

São assim, imensos os fatores que podem influenciar a composição química, da madeira bem como casca e ramos de *Eucalyptus globulus*. A Tabela 2.1 resume a multiplicidade destes fatores.

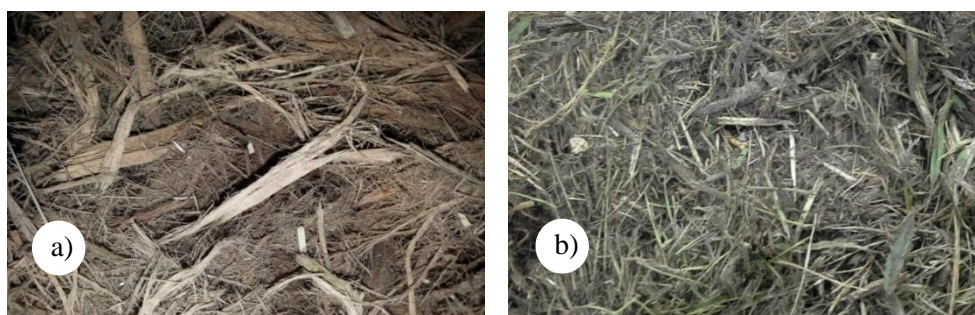
**Tabela 2.1** - Resumo dos fatores que influenciam a composição química da madeira.

<b>Fatores que influenciam a composição química</b>
1. Tipo de árvore (folhosa ou resinosa).
2. Espécie de folhosa/resinosa.
3. Parte da árvore (tronco, casca, ramos, agulhas, raízes).
4. Posição radial (medula, cerne, borne) dentro do tronco.
5. Idade da árvore.
6. Localização geográfica.
7. Tipologia do solo.
8. Estação do ano da colheita.
9. Tempo de armazenagem da biomassa (tempo entre o corte da árvore e a análise).
10. Tamanho da fração da amostra analisada.

## 2.2. Materiais e Métodos

### 2.2.1. Amostragem

As amostras usadas neste estudo são cascas e ramos de *Eucalyptus globulus* (Figura 2.8) e constituem resíduos provenientes da empresa Pedrosa & Irmãos, empresa de gestão florestal sediada em Portugal (Leiria).



**Figura 2.8** - Amostras iniciais de cascas (a) e ramos (b) de *Eucalyptus globulus*.

### 2.2.2. Moagem e crivagem

Após secagem das amostras ao ar, à temperatura ambiente, fez-se a moagem num moinho de facas modelo Fritsch Pulversitte 19. Posteriormente fez-se a crivagem, durante meia hora, num crivo vibratório modelo Retsh 5657 HAAN 1, tendo-se obtido

as seguintes frações: > 40 mesh (>0,425 mm); 40-60 mesh (0,425-0,250 mm); 60-80 mesh (0,250-0,180 mm) e 80 mesh (< 0,180 mm).

### 2.2.3. Determinação da composição química

Seguidamente apresentam-se os métodos utilizados na determinação da composição química das cascas e ramos de *Eucalyptus globulus*. Para cada determinação foram realizadas, no mínimo, três réplicas.

#### 2.2.3.1. Teor de humidade

O teor de humidade das cascas e dos ramos do *Eucalyptus globulus* foi determinado gravimetricamente. O método utilizado consistiu na determinação da perda de massa de 1 g, ( $\pm 0,0001$  g), de amostra de fração de 40 mesh, que foi colocada 3 h, numa estufa a  $105 \pm 3$  °C. O teor de humidade (W) foi determinado pela Equação (2.1).

$$W (\%) = \left( 1 - \frac{\text{massa da amostra seca}}{\text{massa da amostra húmida}} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

#### 2.2.3.2. Teor de cinzas

A determinação das cinzas consiste em incinerar a matéria orgânica e os resíduos resultantes correspondem, aproximadamente, aos elementos minerais da amostra. Para a determinação das cinzas, das cascas e dos ramos do *Eucalyptus globulus* seguiu-se a norma TAPPI T 211 om-93 (Miranda *et al.* 2012).

Para tal usou-se 20 g ( $\pm 0,0001$  g), de amostra de fração de 40 mesh, que foram incineradas numa mufla a 525°C durante 3h. O teor de cinzas (Z) foi determinado pela Equação (2.2).

$$Z (\%) = \left( \frac{\text{massa de cinzas}}{\text{massa da amostra seca}} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

### 2.2.3.3. Teor de extratáveis

Neste estudo para a determinação do teor extratáveis, com solventes não polares e com água, seguiram-se, as normas, TAPPI T 204 om-88 e a TAPPI T 207 om-93, respetivamente, (Miranda *et al.* 2012).

Para tal usou-se 10 g ( $\pm 0,0001$  g) de amostra (de fração 60 mesh) num aparelho Soxhlet e utilizou-se sequencialmente solventes de polaridade crescente: diclorometano (6 h), etanol (16 h) e água quente (16 h). O teor de extratáveis (E) foi determinado pela Equação (2.3).

$$E (\%) = \left( \frac{\text{massa de extratáveis}}{\text{massa da amostra seca}} \right) \times 100 \quad (2.3)$$

### 2.2.3.4. Teor de proteínas

O teor de proteínas foi determinado pelo tratamento de 5 g ( $\pm 0,0001$  g), de amostra de fração de 40 mesh, livre de extratáveis, com uma solução de 1% de pepsina, em 0,1 M de HCl. A solução resultante foi deixada na estufa durante 16 h, a 37°C, com agitação constante. Seguidamente filtrou-se a solução com água quente até à neutralização e o resíduo resultante foi seco a 60°C, até peso constante. O teor de proteínas (P) foi determinado pela Equação (2.4).

$$P (\%) = \left( \frac{\text{massa de proteínas}}{\text{massa da amostra seca}} \right) \times K_Z \times K_E \times 100 \quad (2.4)$$

em que  $K_Z = \frac{100-Z}{100}$  e  $K_E = \frac{100-E}{100}$   
onde **Z**- Teor de cinzas e **E**- Teor de extratáveis.

### 2.2.3.5. Teor de taninos

O teor de taninos foi determinado pelo tratamento de 4 g ( $\pm 0,0001$  g), de amostra de fração de 40 mesh, livre de extratáveis e de proteínas com 200 mL de solução de NaOH, a 0,3 % (m/v). A mistura resultante foi mantida em refluxo sob uma atmosfera de azoto, durante 1h. O material extraído foi filtrado e lavado com água quente até à neutralização e seco a 60°C, até peso contante. O teor de taninos (T) foi determinado pela Equação (2.5).

$$T (\%) = \left( \frac{\text{massa de taninos}}{\text{massa da amostra seca}} \right) \times K_Z \times K_E \times K_P \times 100 \quad (2.5)$$

em que  $K_Z = \frac{100-Z}{100}$  ,  $K_E = \frac{100-E}{100}$  e  $K_P = \frac{100-P}{100}$

onde **Z**- Teor de cinzas, **E**- Teor de extratáveis e **P**- Teor de proteínas

### 2.2.3.6. Teor de lenhina

Na determinação do teor de lenhina usou-se 0,7 g ( $\pm 0,0001$  g), de amostra livre de extratáveis, de proteínas e de taninos, e seguiu-se o método Klason, descrito na norma TAPPI T222 om-88, que quantifica a lenhina como um resíduo sólido. Este método consiste na determinação direta da lenhina, baseia-se no seu isolamento e na determinação da lenhina insolúvel, por hidrólise em ácido sulfúrico (72%). Segundo literatura especializada, outros ácidos podem ser utilizados para a hidrólise, mas tais ácidos têm como consequência a alteração da estrutura da lenhina (Sjöström, Eero, 1992, pp. 71-89).

O teor de lenhina (L) foi calculado pela Equação (2.6).

$$L (\%) = \left( \frac{\text{massa de lenhina}}{\text{massa da amostra seca}} \right) \times K_Z \times K_E \times K_P \times K_t \times 100 \quad (2.6)$$

em que  $K_Z = \frac{100-Z}{100}$  ,  $K_E = \frac{100-E}{100}$  ,  $K_P = \frac{100-P}{100}$  e  $K_t = \frac{100-T}{100}$

onde **Z**- Teor de cinzas, **E**- Teor de extratáveis, **P**- Teor de proteínas e **T**- Teor de taninos.

### 2.2.3.7. Teor de celulose

Para determinar o teor de celulose utilizou-se cerca de 1g ( $\pm 0,0001$ g), de amostra (de fração de 40 mesh) livre de extratáveis, que foi primeiramente tratada com a uma mistura de ácido nítrico e etanol (1:4, v/v). Este método foi desenvolvido em 1929, por *Kürscher e Höffner* (Miranda *et al.* 2012).

Seguidamente foi feito o refluxo da amostra, em 50 mL da solução de ácido nítrico e etanol, durante 3 horas. De hora em hora, o sobrenadante foi retirado, por decantação, e adicionou-se mais 50 mL da solução de ácido nítrico e etanol (1:4, v/v). O resíduo

insolúvel obtido, no final das 3 horas, é filtrado num cadinho de vidro G2 e lavado com água quente até à sua neutralização. O teor de celulose (C) foi determinado pela Equação (2.7).

$$C (\%) = \left( \frac{\text{massa de celulose}}{\text{massa da amostra seca}} \right) \times 100 \quad (2.7)$$

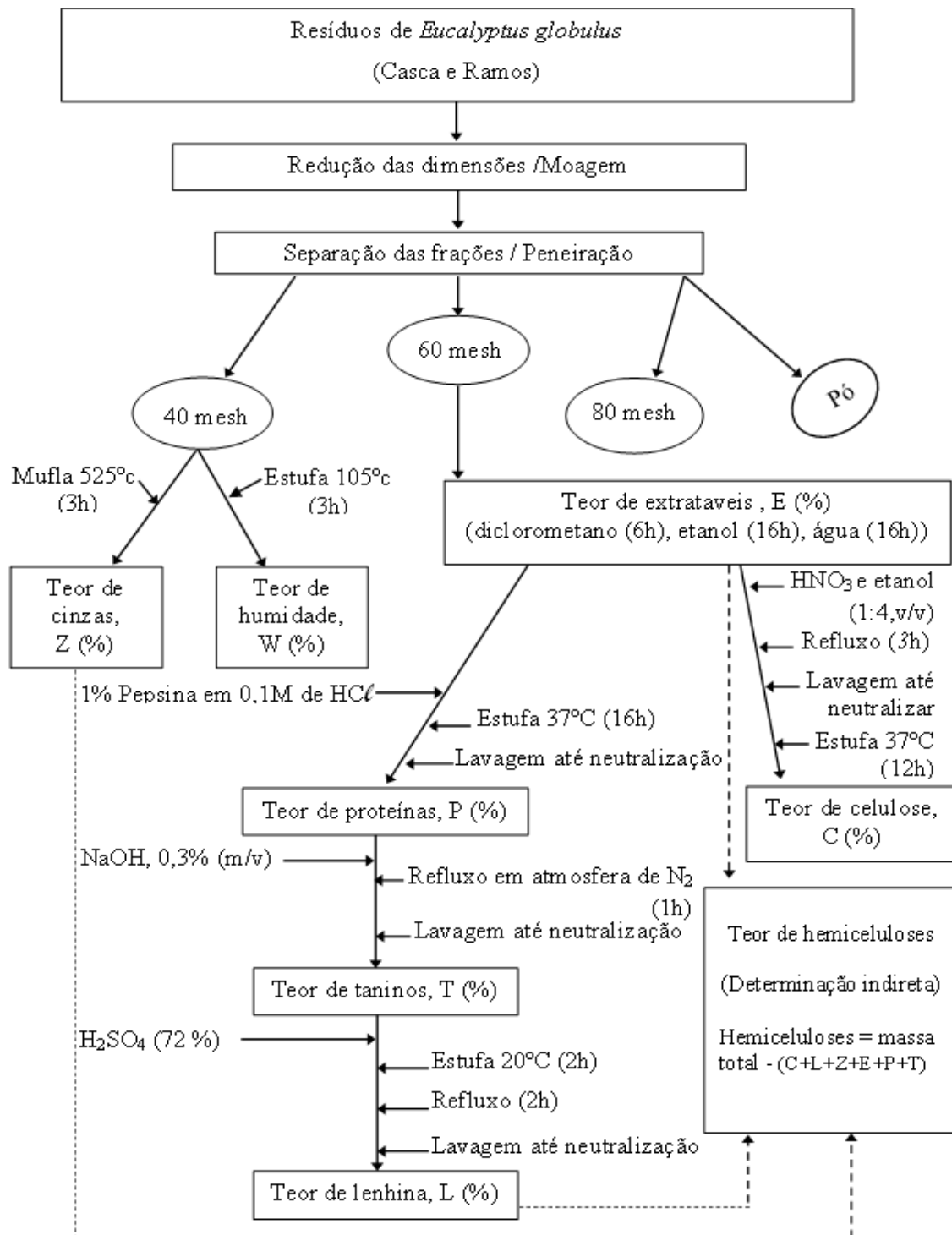
#### **2.2.3.8. Teor de hemiceluloses**

O teor de hemiceluloses foi determinado indiretamente utilizando a Equação (2.8).

$$\text{Hemiceluloses (\%)} = \text{Massa total} - (\text{C} + \text{E} + \text{L} + \text{Z} + \text{P} + \text{T}) \quad (2.8)$$

onde **E**- Teor de extratáveis; **C**- Teor de celulose; **Z**- Teor de cinzas; **L**- Teor de lenhina; **P**- Teor de proteínas e **T**- Teor de taninos.

O fluxograma da Figura 2.9 resume, em linhas gerais, o procedimento experimental da determinação da composição química.



**Figura 2.9** - Fluxograma da determinação experimental da composição química de cascas e ramos de *Eucalyptus globulus*.

### 2.2.3.9. Determinação, por cromatografia gasosa, de alguns dos principais compostos químicos presentes nos extratáveis.

Retirou-se dos extratos obtidos anteriormente o volume que continha aproximadamente 3 mg sólido para um *vial* e deixaram-se estes *vials* secar à temperatura ambiente. Feita a

secagem, os *vials* foram à estufa a 40°C, numa placa de Petri, com pentóxido de fósforo, para ficarem totalmente secos. Passadas 24 h na estufa, os *vials* foram arrefecer no exsiccador, após o arrefecimento, determinaram-se as respetivas massas e por diferença, calcularam-se as massas dos extratos secos. Seguidamente fez-se a derivatização, por sililação, das amostras, esta operação consistiu em lhes adicionar, com uma seringa, 10 µL de piridina e 10 µL de BSTFA (N, O-Bis-trimetilsilil-trifluoroacetamida) por cada miligrama, de extrato seco. Após a adição deste agente sililante, as soluções foram colocadas na estufa, a 60°C, durante 20 minutos. Em seguida, deixaram-se as soluções arrefecer, até a temperatura ambiente e injetaram-se num cromatógrafo gasoso HP6890A com um detetor de massas Agilent 5973 e uma coluna Agilent DB-5MS (Esteves *et al.* 2008).

## 2.3. Resultados e Discussão

### 2.3.1. Resultados da composição química

Os resultados obtidos para a composição química da casca e dos ramos do *Eucalyptus globulus* encontram-se sumariados na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2-** Composição química da casca e dos ramos do *Eucalyptus globulus* (em % de material seco).

Parâmetro	Conteúdo (%)	
	Casca	Ramos
Humidade	17,5 ± 0,5	10,6 ± 0,8
Cinzas	14,2 ± 1,2	14,3 ± 1,3
Extratáveis	Diclorometano	1,2 ± 0,2
	Etanol	2,9 ± 0,3
	Água quente	4,4 ± 1,0
Proteína <sup>a</sup>	-----	0,3 ± 0,1
Taninos <sup>b</sup>	11,4 ± 6,8	16,8 ± 0,6
Lenhina Klason <sup>c</sup>	15,6 ± 0,3	17,9 ± 1,6
Celulose Kürscher - Höffner	40,5 ± 1,0	41,3 ± 3,7
Hemiceluloses	23,1	22,3

<sup>a</sup> Correção pelo o conteúdo de extrativos e cinzas.

<sup>b</sup> Correção pelo o conteúdo de extrativos, cinzas e proteínas.

<sup>c</sup> Correção pelo o conteúdo de extrativos, cinzas, proteínas e taninos.

A análise dos resultados obtidos com outros estudos efetuados encontra-se sumariada na Tabela 2.3.

Na casca, verifica-se que o teor de cinzas obtido ( $14,2 \pm 1,2$ ) % é semelhante ao valor obtido por Miranda *et al.* e por Mirra, que foram 12,1% e 12,8%, respetivamente. (Miranda *et al.* 2013, Mirra 2011). Quanto ao teor de extratáveis, em diclorometano, o valor obtido de ( $1,2 \pm 0,2$ ) %, encontra-se dentro do intervalo obtido por Miranda *et al.* (0,6-2,6) % e por Mirra (0,64-2,74) %. (Miranda *et al.* 2013, Mirra 2011). Relativamente ao teor de extratáveis, em etanol, obteve-se, ( $2,9 \pm 0,3$ ) % apesar deste valor ser superior ao valor obtido por Pereira *et al.* (0,5-0,8) %, por Mirra (1,18-2,10) % e por Miranda *et al.* (1,1-1,9) %, este é semelhante ao valor (2,3%) que foi obtido, por Neiva *et al.* para madeira de *Eucalyptus globulus* com 6 anos. (Pereira *et al.* 1988; Mirra, 2011; Miranda *et al.* 2013; Neiva *et al.* 2015). Quanto ao teor de extratáveis, em água, registou-se o valor ( $4,4 \pm 1,0$ ) %, que é concordante com o valor de 4,1%, obtido por Miranda *et al.* e situa-se no intervalo determinado por Pereira *et al.* (3,2-5,1%) (Miranda *et al.* 2013, Pereira *et al.* 1988). Relativamente ao teor de proteínas, a casca apenas apresenta um valor residual. Quanto ao teor de taninos, obteve-se o valor ( $11,4 \pm 6,8$ )%. No que diz respeito ao teor de lenhina, obteve-se ( $15,6 \pm 0,3$ ) %, este valor aproxima-se ao intervalo encontrado por Pereira *et al.* (16,7-21,1) %, e é semelhante aos valores obtido por Vásquez *et al.* e por Miranda *et al.*, que foram 16,73% e 16,9%, respetivamente. (Pereira *et al.* 1988, Vásquez *et al.* 2008, Miranda *et al.* 2012). Quanto ao teor de celulose, determinou-se o valor ( $40,5 \pm 1,0$ ) %, este valor é concordante com os encontrados, por Pereira *et al.* (43,2-54,9) % e por Vásquez *et al.* (41,63%). (Pereira *et al.* 1988, Vásquez *et al.* 2008). Pode-se então concluir que os valores aqui determinados são concordantes com os obtidos por outros autores.

Nos ramos, o teor de cinzas obtido ( $14,3 \pm 1,3$ %) foi diferente do intervalo obtido por Pereira *et al.* (Pereira *et al.* 1988). Relativamente ao teor de proteínas e ao teor de taninos, obteve-se ( $0,3 \pm 0,1$ ) % e ( $16,8 \pm 0,6$ ) %, respetivamente. Quanto ao teor de extrativos em diclorometano ( $3,0 \pm 0,2$ ) %, não foi encontrado nenhum estudo que permita a comparação com este valor. No que diz respeito aos restantes valores determinados, nomeadamente: teor de extrativos em etanol, ( $3,1 \pm 0,2$ ) %; teor de extrativos em água, ( $4,8 \pm 0,5$ ) %; teor de lenhina ( $17,9 \pm 1,6$ ) % e teor de celulose, ( $41,3 \pm 3,7$ ) %, são semelhantes aos obtidos por Pereira *et al.* (Pereira *et al.* 1988), para *Eucalyptus globulus* plantados em quatro locais diferentes de Portugal.

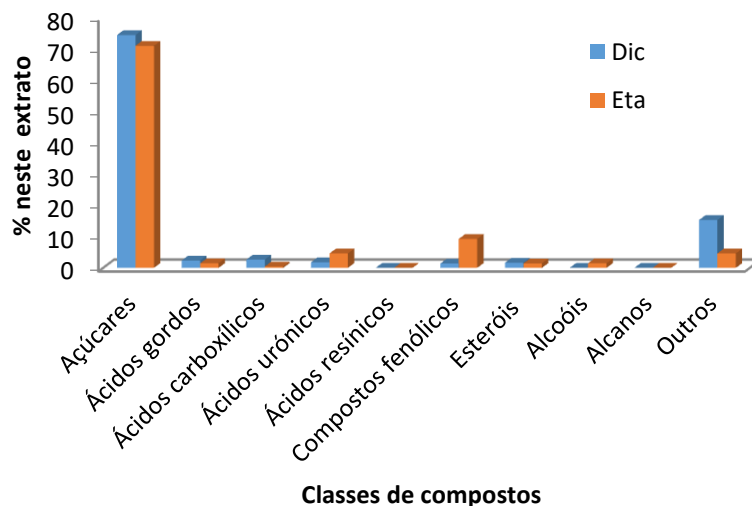
**Tabela 2.3-** Comparação da composição química da casca e dos ramos do *Eucalyptus globulus* neste estudo com outros trabalhos publicados (em % de material seco).

Composição química sumária	Resultados obtidos neste estudo		Resultados de outros estudos publicados											
			CASCA <i>Eucalyptus globulus</i>						RAMOS <i>Eucalyptus globulus</i>	TOCOS <i>Eucalyptus globulus</i>		12 Espécies de eucalipto	<i>Eucalyptus globulus</i>	
	CASCA <i>Eucalyptus globulus</i>	RAMOS <i>Eucalyptus globulus</i>	Referências Bibliográficas											
			Pereira <i>et al.</i> 1988 (min-max) consoante local (11 a 14 anos)	Vásquez <i>et al.</i> 2008	Mirra, 2011 (média)	Mirra, 2011 (min-max) consoante fração	Mota, 2011	Miranda <i>et al.</i> 2013 (média)	Miranda <i>et al.</i> 2013 (min-max) consoante fração	Pereira <i>et al.</i> 1988 (min-max) consoante local (11 a 14 anos)	Gominho <i>et al.</i> 2012 (média)	Gominho <i>et al.</i> 2012 (min-max) consoante local	Neiva <i>et al.</i> 2015 (min-max) consoante espécie Com 6 anos de idade	Neiva <i>et al.</i> 2015 Com 6 anos de idade
Humidade	17,5 ± 0,5	10,6 ± 0,8					11,91-12,41							
Cinzas	14,2 ± 1,2	14,3 ± 1,3	1,6-3,5	4,74	12,80 ± 6,8	5,07-25,78	2,36 ± 0,06	12,1 ± 7,1		1,5-3,5	0,4 ± 0,2	0,2-0,6	0,4-0,8	0,6
Extratáveis			6,3-8,5		7,23 ± 2,5	5,79-12,6		6,5	5,5-11,0	14,5-16,7	15,1 ± 2,5	11,3-17,4	6,1-18,9	6,1
Diclorometano	1,2 ± 0,2	3,0 ± 0,2			0,96 ± 0,8	0,64-2,74	0,71 ± 0,19	0,9	0,6-2,6		0,4 ± 0,2	0,1-0,5	0,4-1,2	0,4
Etanol	2,9 ± 0,3	3,1 ± 0,2	0,5-0,8		1,43 ± 0,4	1,18-2,10		1,3	1,1-1,9	0,9-2,0	10,5 ± 2,4	6,8-12,5	2,3-14,8	2,3
Água	4,4 ± 1,0	4,8 ± 0,5	3,2-5,1	5,31	4,58 ± 1,3	3,79-7,28		4,1	3,6-6,2	5,6-7,9	4,0 ± 0,2	3,7-4,3	1,5-3,5	3,4
Suberina								0,98						
Proteínas <sup>a</sup>	-----	0,3 ± 0,1												
Taninos <sup>b</sup>	11,4 ± 6,8	16,8 ± 0,6												
Leninha					26,42 ± 5,3	22,39-37,79		34,1	22,1-29,2		24,8 ± 0,5	24,0-25,5	21,6-30,8	24,8
Lenhina Klason <sup>c</sup>	15,6 ± 0,3	17,9 ± 1,6	16,7-21,1	16,73	22,97 ± 5,6	19,07-35,05	17,95 ± 0,98	26,6	18,9-26,6	19,7-21,1	21,9 ± 0,3	21,4-22,2	18,5-28,1	21,1
Celulose Kürschner - Höffer	40,5 ± 1,0	41,3 ± 3,7	43,2-54,9	41,63						37,9-41,2				
Hemiceluloses	23,1	22,3												
Holocelulose					67,16 ± 3,7	64,43-72,39		62,6	64,3-70,0		67,0 ± 2,7	64,3-71,3	55,4-70,1	70,1
α-celulose											57,3±1,8	55,4-60,4		

### 2.3.2. Resultados da determinação dos principais compostos químicos presentes nos extratáveis por cromatografia gasosa

No extrato da casca de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano, foram detetados vários compostos sendo que, dentro dos que apresentam maior quantidade em percentagem se registaram 4 ácidos carboxílicos, 2 ácidos urónicos, 1 ácido gordo e 8 açúcares, como indicado na Tabela 2.4, do Anexo A. Nessa tabela assinalam-se todos os compostos registados pelo cromatógrafo, bem como os seus tempos de retenção e qualidade (%). Verificou-se que, o extrato da casca de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano é composto essencialmente por açúcares e seus derivados, com 74,4%, seguido dos ácidos carboxílicos, com 2,6%; dos ácidos gordos, com 2,4%; dos ácidos urónicos, com 1,8%; dos esteróis, com 1,6% e dos compostos fenólicos, com 1,4%, conforme se observa na Figura 2.10. Salienta-se que cerca de 15,3% compostos do extrato não foram identificados. Na categoria de ácidos carboxílicos, encontraram-se maioritariamente os seguintes compostos: ácido propanóico, ácido málico, ácido 3 metil-pentanodióico e o ácido 2,3,4,5-tetra-hidroxipentanóico 1,4 lactona. Enquanto que na categoria de ácidos urónicos, destacaram-se os compostos: ácido D-arabinónico e o ácido D-ribo-hexónico. Quanto a ácidos gordos salientou-se o ácido hexadecanóico. No que concerne à classe de açúcares, foram vários os açúcares detetados, maioritariamente a arabinofuranose, a D-ribose, galactose e beta-D-glucose.

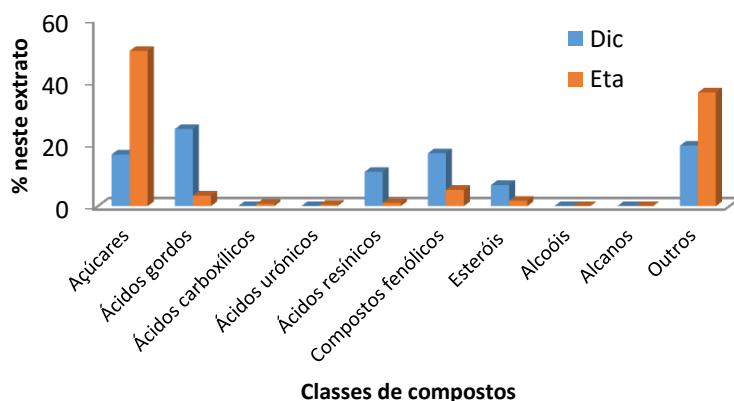
Quanto ao extrato da casca de *Eucalyptus globulus*, em etanol, foram detetados vários compostos sendo que, dentro dos que apresentam maior quantidade em percentagem se assinalaram: 1 ácido carboxílico, 2 ácidos urónicos, 1 ácido gordo, 1 composto fenólico 1 álcool e 11 açúcares, conforme se evidencia na Tabela 2.5, do Anexo A. Da análise desta tabela e da Figura 2.10, verificou-se mais uma vez, à semelhança do que aconteceu em diclorometano, que o extrato da casca de *Eucalyptus globulus*, em etanol é composto essencialmente por açúcares e seus derivados, com 71,0%; seguidos dos compostos fenólicos, com 9,3%; e dos ácidos urónicos, com 4,6%; e nesta sequência decrescente, seguem-se ainda os esteróis, os ácidos gordos e os álcoois, com igual percentagem no extrato, de cerca 1,4%. Apenas cerca 4,6% dos compostos do extrato não foram identificados.



**Figura 2.10** - Classes de compostos e respetivas percentagens nos extrativos, nas cascas de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano (Dic) e em etanol (Eta).

No extrato da casca de *Eucalyptus globulus*, em etanol, na categoria, de ácidos carboxílicos, à semelhança do que se verificou em diclorometano, também em etanol, se destacou o ácido propanóico, e na classe de ácidos gordos destacou-se, o ácido hexadecanóico. Na categoria de ácidos urónicos, salientaram-se os compostos já encontrados no extrato em diclorometano, o ácido D-arabinónico e o ácido D-ribohexónico. Na classe de açúcares, foram vários os açúcares registados, para além dos referidos no extrato em diclorometano, detetaram-se ainda, outros como, a alfa-L-galactofuranose, a talose, o inositol e o xilitol.

No extrato de ramos de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano, foram detetados vários compostos sendo que, dentro dos que apresentam maior quantidade em percentagem foram: 4 açúcares, 5 compostos fenólicos, 4 ácidos gordos, 2 ácidos resínicos, 1 álcool, 1 esterol e 1 alcanos. Os compostos identificados no cromatógrafo encontram-se na Tabela 2.6, do Anexo A, e na Figura 2.11. A análise desta figura permite concluir que o extrato de ramos de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano é composto essencialmente por ácidos gordos, com 24,8%; seguidos dos compostos fenólicos, com 17,0 %; dos açúcares, com 16,6%; dos ácidos resínicos, com 11,0% e dos esteróis, com 6,8 %. Não foram identificados 19,4 % dos compostos do extrato. Na categoria maioritária, ácidos gordos, salientou-se o ácido hexadecanóico, o ácido dodecanóico e o ácido octadecanóico. Na categoria de esteróis destacou-se o stigmastan-3,5-dieno, e na classe de ácidos resínicos, o primário e o desidroabietico.

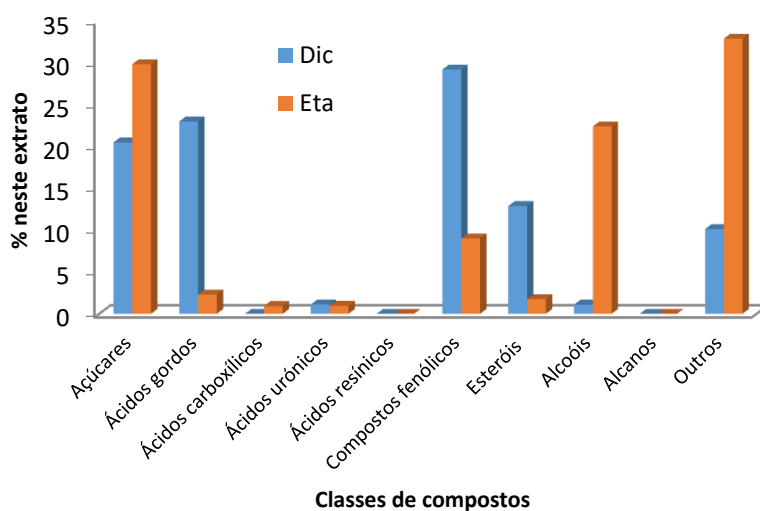


**Figura 2.11** - Classes de compostos e respetivas percentagens, nos extrativos nos ramos de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano (Dic) e em etanol (Eta).

No extrato de ramos de *Eucalyptus globulus*, em etanol, foram detetados vários compostos, sendo que, dentro dos que apresentam maior quantidade em percentagem foram encontrados 26, conforme Tabela 2.7, do Anexo A. Entre estes há a referir: 2 ácidos carboxílicos, 1 ácido urónico, 3 ácido gordos, 1 ácido resínico, 1 alcano, 1 esterol, 5 compostos fenólicos, 1 álcool e 11 açúcares. Este extrato de ramos em etanol é composto essencialmente por açúcares e seus derivados, com 49,9%; seguido dos compostos fenólicos, com 5,2 %; dos ácidos gordos, com 3,4% e dos esteróis, com 1,7 %, como se observa na Figura 2.11. Salienta-se que 36,6% dos compostos não foram identificados e que as categorias de ácidos carboxílicos, ácidos urónicos e alcanos, presentes no extrato, são residuais, isto é, com quantidades inferiores a 1%. Na categoria de ácidos gordos destacam-se o dodecanóico, o hexadecanóico e o octadecanóico. Como compostos fenólicos encontrou-se no extrato, em quantidade considerável a acetofenona, o ácido benzoico, o benzoato e o isovanilato. Na classe maioritária, açúcares e seus derivados, registaram-se vários, tais como D-galactose, D-xylose, beta-d-glucose, adonitol, D-manitol, inositol entre outros.

Analisou-se também, o extrato de estilha de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano e em etanol, como termo de comparação dos extratos de casca e ramos, desta espécie. Nas Tabelas 2.8 e 2.9, do Anexo A, indicam-se todos os compostos registados pelo cromatógrafo em diclorometano e em etanol, respetivamente. No extrato de estilha de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano, verificou-se como se vê na Figura 2.12 que é composto essencialmente por compostos fenólicos, com 29,2%; seguidos de ácidos gordos, com 23,0%; dos açúcares, com 20,0%; dos esteróis, com 12,9% e com

quantidades residuais encontraram-se os ácidos urónicos (1,1%) e os álcoois (1,1%). Neste extrato de estilha, em etanol, apesar de 32,3% dos compostos não terem sido identificados, verificou-se que é composto essencialmente, por açúcares e derivados, com 29,8%; seguidos dos compostos fenólicos, com 9,0%; dos ácidos gordos, com 2,3% e dos esteróis, com 1,8%.



**Figura 2.12** - Classes de compostos e respetivas percentagens, nos extrativos na estilha de *Eucalyptus globulus*, em diclorometano (Dic) e em etanol (Eta).

Cabe aqui salientar que Evtuguin *et al.* 2005 demonstraram que a madeira de *Eucalyptus globulus* tem baixo teor de extratáveis lipofílicos, e que as classes dominantes são os ácidos gordos e os esteróis. Também no extrato de estilha, estas classes registaram, 23% e 13%, respetivamente.

## 2.4. Conclusões

1. Os resultados obtidos para a composição química, das amostras de casca e de ramos de *Eucalyptus globulus* obtidos, são, em geral, concordantes com os obtidos noutros estudos.
2. As ligeiras diferenças entre os valores obtidos para a composição química, da casca e dos ramos de *Eucalyptus globulus* e os valores publicados, em outros estudos, são mínimas, e podem ser atribuídas, à multiplicidade de fatores que a influenciam a composição química (tamanho da amostra, idade, localização geográfica, o tipo de solo, o tempo de armazenagem, etc.).
3. Os elevados teores de celulose, de hemicelulose, e de lenhina determinados para casca e ramos de *Eucalyptus globulus*, e a variedade de grupos funcionais (hidroxilos alifáticos e fenólicos, grupos carboxílicos, carbonilo e metoxílicos) existente nestes biopolímeros, sugerem que esta biomassa possa ser modificada, numa perspetiva de química verde, de sustentabilidade, e de ecologia industrial.
4. Assim, estes resíduos florestais, casca e de ramos, de *Eucalyptus globulus*, podem ser encarados como matéria-prima, com um enorme potencial para a síntese de produtos de valor acrescentado.

## Capítulo III - Otimização da liquefação de casca e ramos de *Eucalyptus globulus*

### 3.1.Introdução

As principais unidades estruturais da madeira, e portanto, dos ramos e da casca de *Eucalyptus globulus*, são a celulose, as hemiceluloses e a lenhina. Todas estas macromoléculas são altamente funcionalizadas, possuem um número elevado de grupos funcionais reativos contendo oxigénio, pelo que podem ser usadas para síntese de produtos de valor acrescentado, tais como poliésteres, poliuretanos, resinas epóxi e resinas fenólicas (Laurichesse and Avérous, 2014; Briones *et al.* 2015; Raquez *et al.* 2010). Muitas tentativas têm sido feitas para usar a biomassa de forma eficiente aplicando técnicas químicas e bioquímicas. Para utilização da biomassa lenhocelulósica usam-se, principalmente, três métodos termoquímicos, a pirólise, a gaseificação e a liquefação (Jo *et al.* 2015). Destes esforços, destaca-se a liquefação da biomassa na presença de poliálcoois, por se realizar a temperatura moderada e a baixa pressão. Por intermédio da liquefação, a biomassa dá origem a um licor viscoso, e os componentes poliméricos da parede celulósica são convertidos em fragmentos de moléculas mais pequenas, fragmentos esses instáveis e reativos, que podem ser re-polimerizados ou re-condensados (Zhang *et al.* 2014), e assim utilizados, para o fabrico de produtos de valor acrescentado.

Neste capítulo o objetivo é a otimização dos parâmetros de liquefação, da casca e dos ramos de *Eucalyptus globulus*, tais como, o tempo, a temperatura, o tipo de catalisador e o tamanho da fração de biomassa usada.

#### 3.1.1. Estudos em que se realizou a liquefação da biomassa

Nos últimos anos, tem-se estudado a liquefação de vários tipos de biomassa desde resíduos agrícolas, como palha de trigo (Wang and Chen 2007), de milho (Briones *et al.* 2015, Xiao *et al.* 2015), de soja (Hu *et al.* 2012), de bagaço e de caules de algodão (Hassan and Shukry, 2008) de caroços de azeitona (Matos *et al.* 2010) mas também, de madeira de pinho (Pan *et al.* 2011, Vale 2015, Esteves *et al.* 2013, Zheng *et al.* 2011; Ertas *et al.* 2014) de eucalipto (Ertas *et al.* 2014) de choupo (Vale, 2015), de *Phyllostachys angusta* bambu (Moso bamboo) (Yip *et al.* 2009), de cortiça (Esteves *et al.* 2017, Yona *et al.* 2014), da lenhina de hidrólise enzimática (Jin *et al.* 2011), da

celulose pura (Kosmela *et al.* 2016), de microalgas (Kim *et al.* 2015) e de grãos de café (Soares *et al.* 2014). Na área da liquefação, destacam-se ainda as liquefações de resíduos, tais como: casca de eucalipto (Vale, 2015), cascas de pinho (Souza and Yan, 2013), cascas de carvalho turco da espécie *Quercus cerris* (Cruz-Lopes *et al.* 2016), serradura de pinheiro (Braz *et al.* 2015), casca de bambu (Ye *et al.* 2014), cascas de noz de três espécies de *Camellia* (Zhang *et al.* 2016), casca da batata (*Solanum tuberosum*) e casca da batata-doce (*Ipomoea batatas*) (Mateus *et al.* 2017a) como forma de valorização destes resíduos.

Na Tabela 3.1, estão evidenciados alguns dos estudos de liquefações de biomassa realizados na última década. Saliente-se desde já que não se conhecem estudos sobre otimização da liquefação ramos de *Eucalyptus globulus*. Quanto à liquefação da casca desta espécie são conhecidos dois estudos. Num dos estudos, o investigador (Vale, 2015) usou como solvente a mistura de dietilenoglicol, com um outro solvente confidencial, na proporção de 1:3 e como catalisador o ácido sulfúrico (3%). Este investigador usou temperatura 160 °C e apesar de não ter otimizado os parâmetros da liquefação, encontrou para esta temperatura, e tempos de liquefação, 1h e 2 h, os rendimentos, respetivos, de 60% e 66%. No outro estudo, Mateus *et al.* (Mateus *et al.* 2017 b) utilizaram como catalisador o ácido p-toluenossulfónico, e como solvente, a mistura dietilenoglicol (DEG) e 2-etilhexanol. Neste estudo Mateus *et al.* testaram vários tempos (20 min, 85 min, 150 min, 180 min e 240 min) e três temperaturas (120 °C, 150 °C e 180 °C) e o melhor rendimento (92,0%) foi alcançado a 150 °C e 180 min.

Portanto, não existem tanto quanto se sabe trabalhos sobre a otimização da liquefação de casca de *Eucalyptus globulus* com os solventes que se usaram neste trabalho.

### **3.1.2. Liquefação - Solventes, catalisadores e energia**

Na liquefação da biomassa utilizam-se solventes, catalisadores e recorre-se ao aquecimento. Como solventes usam-se uma larga gama de álcoois (conforme assinalado na Tabela 3.1) como o fenol (Yip *et al.* 2009), o etilenoglicol (EG) (Esteves *et al.* 2013, Yip *et al.* 2009, Xiao *et al.* 2015) e também, os álcoois polihídricos como o polietilenoglicol (PEG) (Hassan and Shukry, 2008), o propilenoglicol (PG) (Pierson *et al.* 2013) e o glicerol (Gly) (Hu *et al.* 2012, Kosmela *et al.* 2016). Existem vários estudos em que se utilizou glicerol bruto, por exemplo: na liquefação da palha de soja

(Hu *et al.* 2012) e na liquefação da celulose pura (Kosmela *et al.* 2016). A principal vantagem do uso do glicerol puro é que a existência de três grupos hidroxilo na sua estrutura, o que possibilita que os polióis resultantes da liquefação possam ter estrutura ramificada (Kosmela *et al.* 2016). Existem estudos em que é usado, na liquefação, como solvente, glicerol bruto, e que apontam que sendo este um subproduto da produção de biodiesel, o interessante é que a presença de impurezas no glicerol bruto, aumenta a qualidade do polioliol, bem como a qualidade das espumas de poliuretano produzidas a partir desse polioliol (Hu and Li 2014 b), Hu and Li 2014 a)). Muitas das vezes, é usado, em vez de um só solvente, uma mistura de dois solventes, sendo comum o uso das misturas: PEG 400/glicerina (Ertas *et al.* 2014, Pan *et al.* 2011, Hassan and Shukry, 2008, Zheng *et al.* 2011) e PEG 400/Gly (Souza and Yan, 2013, Kim *et al.* 2015, Briones *et al.* 2015, Zhang *et al.* 2016, Esteves *et al.* 2017, Soares *et al.* 2014). Para além destes solventes também são, por vezes, utilizados, os carbonatos cíclicos, como o etilenocarbonato (EC) (Chen *et al.* 2005, Yip *et al.* 2009, Pierson *et al.* 2013) ou o propilenocarbonato (PC) (Pierson *et al.* 2013). O curioso é que estes compostos cíclicos dissolvem a celulose, seis a oito vezes, mais rápido que EG (Pierson *et al.* 2013). Saliente-se que a função do solvente na liquefação é dissolver os produtos da liquefação e evitar que esses mesmos produtos sofram re-polimerização (Wang and Chen 2007). Na liquefação do bambu investigadores concluíram que a percentagem de liquefação utilizando diferentes solventes depende da constante dielétrica desses mesmos solventes, e mostraram ainda que, elevadas constantes dielétricas resultam em maiores percentagens de liquefação (Yip *et al.* 2009). Cabe realçar que consoante o solvente que se seleciona na liquefação, assim o licor obtido serve para a síntese de um produto de valor acrescentado, em detrimento de outro. Se se usar o fenol como solvente, o licor da liquefação será rico em unidades fenólicas, pelo que pode ser o ideal na produção de resinas fenólicas, mas se a escolha for um álcool polihídrico, o licor será rico em grupos hidroxilo (será um polioliol) pelo que a aplicação comum será a produção de poliésteres ou espumas de poliuretano (Hassan and Shukry 2008, Jo *et al.* 2015, Yona *et al.* 2014). Ainda e no contexto dos solventes, para a transformação da biomassa, há ainda que referir que começam agora a destacar-se um novo grupo de solventes para além, dos álcoois polihídricos e dos carbonatos cíclicos, os líquidos iónicos. Um líquido iónico é definido como sendo um líquido totalmente composto por iões, que são fluídos a baixas temperaturas. Yoo *et al.* na revisão que fizeram sobre líquidos iónicos apontam que são eficazes para a solubilização da celulose e da lenhina, e frisam, que no caso da

solubilização da celulose, os aniões do líquido iônico são fortes aceitadores de hidrogênio e deste modo, anulam as ligações de hidrogênio, intermoleculares, existentes na celulose (Yoo *et al.* 2017). Nesta área, investigadores fizeram a liquefação da madeira (*Metasequoia glyptostroboides*) com líquidos iônicos e realçam que no fim, os líquidos iônicos podem ser separados dos produtos e podem ser de novo usados na liquefação, cinco vezes seguidas, isto constitui uma vantagem interessante, para além outras, pois concluíram que líquidos iônicos diminuíram, quer o tempo, quer a temperatura, de liquefação da madeira (Xie and Shi, 2010).

No que concerne às condições liquefação, estas exigem alta pressão e elevada temperatura (300-500 °C), na ausência de catalisador, mas na presença de um catalisador adequado, e à pressão atmosférica, a gama de temperatura necessária para liquefação de biomassa ronda os 180 °C (Yip *et al.* 2009, Carvalho *et al.* 2014). Os catalisadores utilizados na liquefação, podem ser em meio alcalino, ou em meio ácido (Carvalho *et al.* 2014). Saliente-se no entanto, e conforme se observa na Tabela 3.1, é mais comum o uso de liquefações em meio ácido, do que em meio básico. Isto porque as liquefações catalisadas por base necessitam, geralmente, de temperaturas mais elevadas (250 °C) para se atingir rendimentos comparáveis aos obtidos em liquefações catalisadas por ácido (Carvalho *et al.* 2014). Quanto aos ácidos selecionados utilizam-se ácidos orgânicos, como o ácido oxálico, o ácido p-toluenossulfónico e o ácido metanossulfónico (Min *et al.* 2011) e, também, ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, ácido fosfórico (Pan *et al.* 2011, Min *et al.* 2011). É de realçar que o ácido sulfúrico é vulgarmente usado. Wang and Chen (2007) compararam a eficiência do ácido clorídrico, do ácido fosfórico e do ácido sulfúrico, na liquefação de palha de trigo e concluíram ser o ácido sulfúrico, o ácido de melhor eficiência catalítica (Wang and Chen 2007). Outra rota, que parece viável é usar duas etapas para liquefação da biomassa lenhocelulósica, numa primeira etapa catálise ácida e na segunda, a catálise básica. Hu and Li (2014) estudaram a liquefação de palha de milho usando estas duas etapas sequenciais. Esta investigação revelou que a existência da segunda etapa, catálise básica, possibilitou a síntese de polióis que resultaram em espumas de PU com propriedades bastante melhoradas (Hu and Li, 2014 c).

Quanto a energia é sabido que a liquefação da biomassa é um processo termoquímico, pelo que é necessário aquecimento, que pode ser o convencional: através de banho de óleo, de água, de sal, de areia fluidizada ou o aquecimento elétrico (Zheng *et al.* 2011),

ou então, o moderno aquecimento, por micro-ondas (Xiao *et al.* 2015, Pan *et al.* 2011, Zheng *et al.* 2011, Santos *et al.* 2015, Huang *et al.* 2017) ou ainda, a liquefação, por ultrassons (Mateus *et al.* 2015, Kunaver *et al.* 2012). A razão por que os métodos tradicionais não são tão eficientes como o aquecimento por micro-ondas, deve-se ao facto de nos métodos tradicionais a eficiência do aquecimento depender da condutividade térmica dos materiais (Zheng *et al.* 2011). Muitos dos estudos recentes utilizam aquecimento, por radiação micro-ondas pois além de serem eficazes, reduzem o tempo de reação de horas para minutos, o que tem como vantagem a poupança de energia elétrica (Pan *et al.* 2011, Huang *et al.* 2017).

**Tabela 3.1** - Alguns estudos de liquefações de biomassa realizados na última década.

<b>Autores e ano</b>	<b>Tipo de biomassa liquefeita</b>	<b>Condições ótimas de liquefação</b>	<b>Aplicação do material liquefeito</b>
Wang and Chen, 2007	Palha de trigo	Pré-tratamento da biomassa Palha de trigo com teor de água 150% T= 140 °C Solvente: biomassa= 6:1, EG: Gly = 5 Catalisador: ácido sulfúrico (5 %) Estudaram-se vários ácidos: clorídrico, fosfórico e sulfúrico.	Com produção de espumas de poliuretano (PU)
Hassan and Shukry, 2008	Bagaço Caules de algodão	Solvente: mistura PEG 400 e glicerina, T=150 °C Biomassa: solvente = 1:4 Catalisador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 %) Lavagem do resíduo com 1,4-dioxano	Sugere produção de espumas PU
Yip <i>et al.</i> 2009	<i>Phyllostachys angusta</i> bambu (Moso bamboo)	Estudo da influência de vários solventes (EG, EC, fenol) Catalisador: Ácido clorídrico Tempo=14 h, Solvente ideal= fenol Razão biomassa: solvente= 10:1 T=180 °C	Sugere adesivo fenol formaldeído
Pan <i>et al.</i> 2011	Madeira de pinho	Aquecimento por micro-ondas Solvente: mistura PEG / glicerina Catalisadores: Ácido sulfúrico e ácido fosfórico	Com produção de espumas de PU. O catalisador usado na liquefação teve influência determinante nas propriedades das espumas de PU
Zheng <i>et al.</i> 2011	Madeira de pinho	Aquecimento por micro-ondas, tempo = 7 min, 800 W, T=150 °C Solvente: mistura de PEG / glicerina e só PEG. Razão solvente/biomassa= 7 Teor de humidade influencia o rendimento da liquefação (maior humidade, menor rendimento) Catalisador: Ácido sulfúrico	Com produção de espumas de PU Estudo do efeito do tempo e do solvente, da liquefação, nas propriedades da PU
Hu <i>et al.</i> 2012	Palha de soja	Solvente: Gly T= 240 °C, Tempo> 180 min Catalisador: Ácido sulfúrico (3 %) Carga de biomassa: 10-15 %	Produção de biopolióis e espumas de PU Estudo do efeito de cada parâmetro da liquefação nas propriedades das espumas PU
Souza and Yan 2013	Casca de pinho	Solvente: mistura PEG e Gly Catalisador: Ácido sulfúrico Estudo do impacto da temperatura (90 °C, 130 °C e 160 °C) nos polióis produzidos.	Sugere produção de espumas de PU
Esteves <i>et al.</i> 2013	Madeira de pinheiro bravo <i>Pinus pinaster</i>	Solvente: EG T= 180°C, Tempo= 30 min Razão madeira/EG=1/6 Catalisador: Ácido sulfúrico (3 %)	
Ye <i>et al.</i> 2014	Casca de rebento de bambu ( <i>Dendrocalamus latiflorus Munro</i> )	Solventes: PEG 400 e EG Catalisador: ácido sulfúrico (4 %) Razão solvente: biomassa= 6:1 T= 150 °C; Tempo = 80 min,	Sugere produção de combustíveis e produtos químicos.
Ertas <i>et al.</i> 2014	Madeira de eucalipto ( <i>Eucalyptus camaldulensis L.</i> ); Madeira de pinheiro ( <i>Pinus sylvestris L.</i> )	Solvente: mistura de PEG-400 e glicerina (4:1) 140 °C <T <160 °C, Tempo= 120 min Catalisador: Ácido sulfúrico (3 %)	Com produção de espumas PU

**Tabela 3.1** - Alguns estudos de liquefações de biomassa realizados na última década.  
(cont.)

Autores e ano	Tipo de biomassa liquefeita	Condições ótimas de liquefação	Aplicação do material liquefeito
Soares <i>et al.</i> 2014	Grãos de café	Solvente: mistura de PEG 400 e Gly (90/10, w/w) Catalisador: ácido sulfúrico (4 %) T=160 °C, Tempo= 80 min	Sugere produção de espumas de PU
Kim <i>et al.</i> 2015	Microalga <i>Tetraselmis sp.</i>	PEG 400: Gly = 6/4 T=190 °C, Tempo= 60 min Catalisador: ácido sulfúrico (5 %)	Sugere produção de espumas de PU
Briones <i>et al.</i> 2015	Resíduos agrícolas: ▪ Palha de milho ▪ Casca de milho ▪ Brotos de videira ▪ Poda de mirtilos	PEG: Gly: ácido sulfúrico= 80:20:3 (peso) T=180 °C, Tempo= 60 min Lavagem do resíduo com acetona	Com produção de filmes ou bioplásticos (Flexíveis homogêneos, opacos e castanhos escuros)
Xiao <i>et al.</i> 2015	Palha de milho	Aquecimento com micro-ondas durante 20 min a 160 °C Solventes: EG, glicerina PEG 400 /glicerina (4:1) Catalisador: Ácido sulfúrico (2 % a 4,5 %)	
Vale 2015	Casca de eucalipto ( <i>Eucalyptus globulus</i> ); Pinho ( <i>Pinus pinaster</i> ); Pó de cortiça Madeira de choupo	Solvente: mistura de dietileno (solvente A): solvente B (confidencial) = 1/3 Catalisador: ácido sulfúrico Arrefecimento até 80 °C e adição de 1 L de água. Filtração a vácuo após adição da água, com lavagem do resíduo com metanol e depois com acetona	Com produção de espumas de PU
Zhang <i>et al.</i> 2016	Casca de noz de três espécies de <i>Camellia</i>	PEG 400/Gly = 4:1 Ácido sulfúrico 3 % T=160 °C, Tempo de 15 min a 150 min Arrefecimento em água fria Lavagem do resíduo com 1,4-dioxano	
Esteves <i>et al.</i> 2017	Cortiça	Solvente: mistura Gly/ PEG 400= 1:9 T= 160 °C, Tempo= 1 h Razão cortiça/solvente=1/6 Catalisador: Ácido sulfúrico 3 %	
Cruz-Lopes <i>et al.</i> 2016	Casca de <i>Quercus cerris</i>	Tamanho < 80 mesh 160 °C < T < 200 °C Tempo = 60 min Razão cortiça/solvente (Gly) =1/10	
Mateus <i>et al.</i> 2017 a)	Casca da batata ( <i>Solanum tuberosum</i> ) Casca da batata-doce ( <i>Ipomoea batatas</i> )	Solvente: mistura 2-etilhexanol: dietileno glicol =2:1 (p/p) Catalisador: ácido p-toluenossulfônico (3 % p/p) Temperaturas estudadas =120 °C 140 °C, 160 °C, Tempo até 160 °C	
Mateus <i>et al.</i> 2017 b)	Casca de <i>Eucalyptus globulus</i>	Solvente: mistura dietileno glicol (DEG) e 2-etilhexanol Catalisador: ácido p-toluenossulfônico Tempos estudados= 20 min, 85 min, 150 min, 180 min Temperaturas estudadas =120 °C, 150 °C, 160 °C Lavagem do resíduo com metanol e depois com acetona.	

A liquefação da biomassa engloba um conjunto complexo de reações que envolvem os três componentes da parede celulósica, a lenhina, as hemiceluloses e a celulose (Min *et al.* 2011). Na primeira fase da liquefação, que é rápida, os componentes suscetíveis da madeira, que são a lenhina, as hemiceluloses, e as zonas amorfas de celulose, são degradados, e só numa segunda fase, mais lenta, é que é degradada a zona cristalina da celulose, pois é menos acessível aos solventes (Zhang *et al.* 2014, Pierson *et al.* 2013). Zhang *et al.* demonstraram que dos três componentes da parede celulósica, da biomassa lenhocelulósica, as hemiceluloses, são os componentes mais suscetíveis à liquefação, seguido da lenhina e da celulose (Zhang *et al.* 2014). Na Figura 3.8, do Anexo B, estão esquematizados sumariamente alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação/degradação da lenhina, da hemicelulose e da celulose. No entanto, entre os produtos resultantes da degradação da biomassa existem inter-reações, isto é, para além das reações de liquefação da biomassa, também ocorrem reações de recondensação entre os produtos de liquefação. Estas reações de recondensação entram em competição com as reações de liquefação. Se as reações de recondensação forem dominantes, a eficiência da liquefação diminui (Zhang *et al.* 2014; Xianzhe *et al.* 2016).

Para impedir os efeitos negativos dessas reações de recondensação, pode-se realizar a otimização dos parâmetros de liquefação, tais como temperatura e tempo de liquefação, catalisador, relação solvente / biomassa. Otimizar a liquefação, da casca e dos ramos de *Eucalyptus globulus* é assim, o principal objetivo deste capítulo da tese.

### 3.2. Materiais e métodos

O processo de liquefação foi realizado num reator de camisa dupla (600 mL) aquecido a óleo, Reator Parr LKT PED (Figura 3.1). Introduziu-se neste reator 10 g ( $\pm 0,0001$  g) de casca ou de ramos, de *Eucalyptus globulus*, previamente moídos e secos a 105 °C, seguidos de 45 mL de glicerol, de 45 mL de etilenoglicol e de catalisador. Quanto ao catalisador neste trabalho estudou-se a liquefação em meio ácido, utilizando-se ácido sulfúrico (1,9 mL, 95%) e em meio alcalino, recorrendo a 6 g de hidróxido de potássio triturado. Depois de definir o melhor catalisador, testaram-se diferentes temperaturas (140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C), e diferentes tempos de reação (15 min, 30 min, 60 min e 120 min) e ainda, os diversos tamanhos de partículas (> 40 mesh, 40-60 mesh, 60-80 mesh, <80 mesh), de modo a determinar as condições ótimas de liquefação.



**Figura 3.1-** Reator Parr LKT PED.

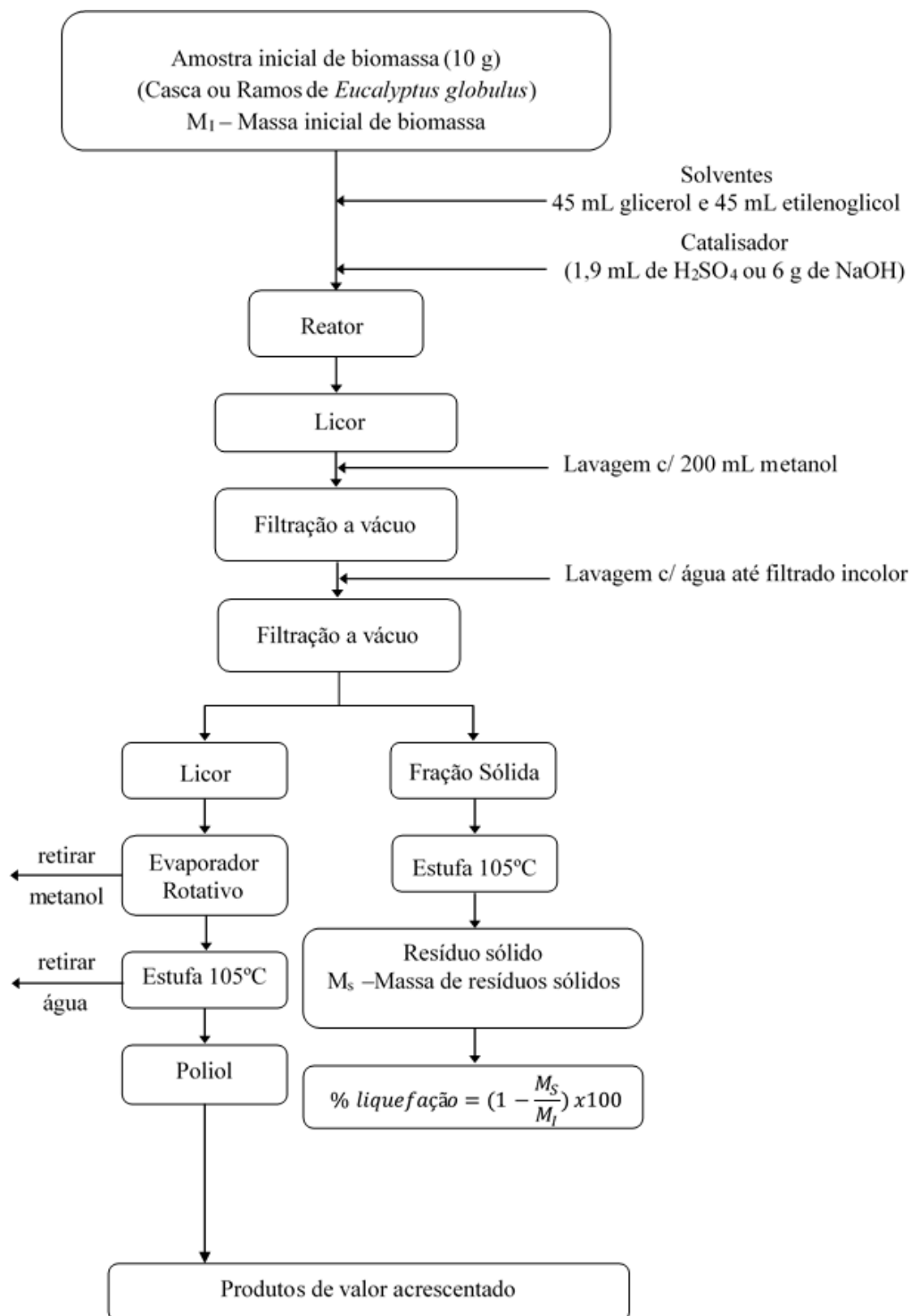
### **3.2.1. Determinação da percentagem de liquefação**

Após cada liquefação no reator, procedeu-se à filtração, em vácuo, do licor obtido, usando, primeiramente, cerca de 200 mL de metanol como solvente. O licor foi então filtrado com o auxílio de uma bomba, um funil de Buckner e um papel de filtro previamente pesado. Feita a filtração a vácuo com metanol, o resíduo foi lavado repetidamente, com água destilada até se obter um filtrado incolor. Seguidamente, o papel filtro com o resíduo foi seco na estufa, durante pelo menos 24 h (até peso constante), a 105 °C, e a percentagem de liquefação foi determinada a partir dos resíduos sólidos secos usando a Equação 3.1.

$$\% \text{ Liquefação} = \left(1 - \frac{M_S}{M_I}\right) \times 100 \quad (3.1)$$

onde,  $M_S$  é a massa de resíduos sólidos obtida e  $M_I$  é a massa inicial de biomassa utilizada.

O fluxograma da Figura 3.2 resume, em linhas gerais, o procedimento experimental da determinação da percentagem de liquefação, bem como o procedimento experimental relativo à preparação do poliols, para posteriormente ser utilizado, na síntese de produtos de valor acrescentado.



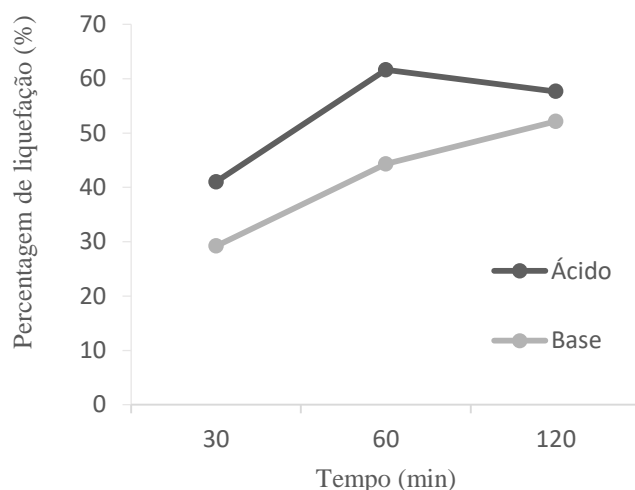
**Figura 3.2** - Fluxograma do procedimento experimental da determinação da percentagem de liquefação e da preparação do polioli.

### 3.3. Resultados e discussão

#### 3.3.1. Catalisador

Primeiramente estudou-se a liquefação em meio ácido, e, meio básico, para tal utilizou-se, respetivamente, a solução concentrada de ácido sulfúrico e hidróxido de potássio triturado. Este estudo do catalisador foi apenas realizado para casca de *Eucalyptus globulus*, dada a semelhança verificada para a composição química entre casca e ramos.

A Figura 3.3 mostra os resultados obtidos, para temperatura de liquefação 180 °C e para diversos tempos de liquefação (30 min; 60 min e 120 min).



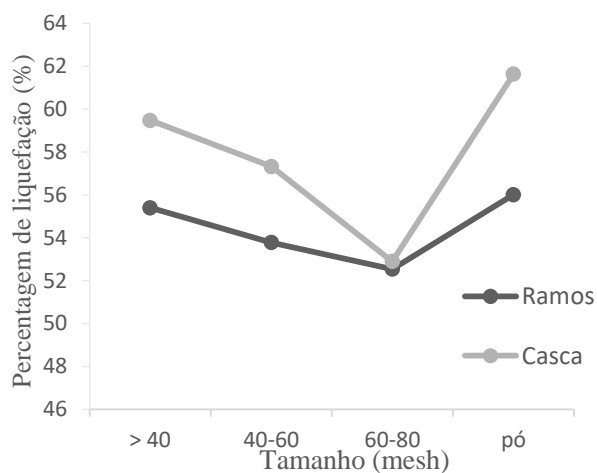
**Figura 3.3** - Percentagem de liquefação de casca de *Eucalyptus globulus*, de fração > 80 mesh (pó), à temperatura de 180 °C em meio ácido e básico.

A análise da Figura 3.3 permite concluir que as melhores percentagens de liquefação são obtidas com a utilização de catalisador ácido, a melhor percentagem de liquefação (61,6 %) foi conseguida para uma temperatura 180 °C e um tempo 60 min.

#### 3.3.2. Tamanho

Para estudar a influência do tamanho no rendimento da liquefação, utilizaram-se amostras iniciais de diferente granulometria, quer de casca, quer de ramos, de

*Eucalyptus globulus*, Figura 3.4, permitem concluir que o tamanho não tem influência significativa.



**Figura 3.4-** Estudo da influência do tamanho na porcentagem de liquefação, de casca e de ramos de *Eucalyptus globulus*, (à temperatura de 180°C e tempo 60 min).

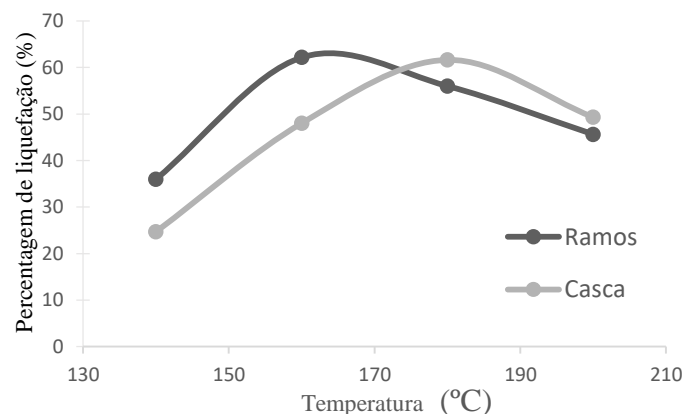
A análise dos resultados da Figura 3.4 permitem concluir que o tamanho não tem influência significativa. Mostram ainda, que rendimentos aceitáveis podem ser atingidos, com a utilização de pó, quer na liquefação de casca (62%), quer na liquefação de ramos (56%) de *Eucalyptus globulus*.

Após o estudo dos parâmetros, catalisador e granulometria, estudou-se o modo como o tempo e a temperatura, afetam a porcentagem da liquefação.

### 3.3.3. Temperatura

No estudo da influência da temperatura na porcentagem de liquefação foram testadas durante 60 min, liquefações, às temperaturas de 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C.

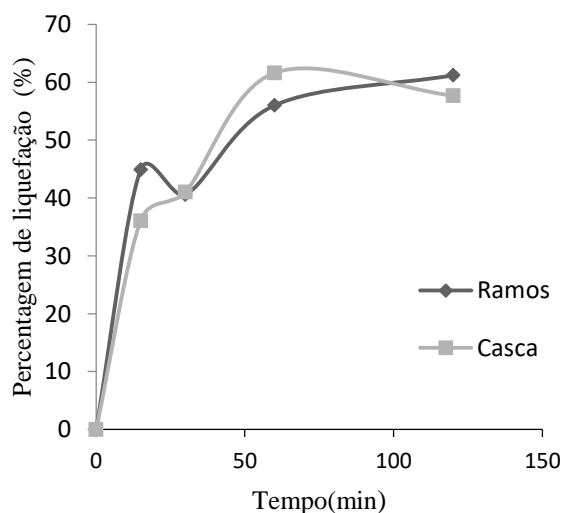
A análise da Figura 3.5 mostra que o melhor desempenho para as amostras de casca foi a 180 °C (61,6%) e para as amostras de ramos, o melhor rendimento aconteceu a 160 °C (62,1%). Cabe realçar que, como o esperado, o rendimento da liquefação aumenta com a temperatura, mas só até um ótimo. A partir deste ótimo, se a temperatura aumentar o rendimento da liquefação diminui, devido, provavelmente, à repolimerização e às reações de condensação.



**Figura 3.5** - Estudo da influência da temperatura na porcentagem de liquefação de casca e de ramos de *Eucalyptus globulus*, de fração > 80 mesh (pó), com 60 min de liquefação.

### 3.3.4. Tempo

Para a temperatura de 180 °C, estudou-se a influência do parâmetro tempo, para tal efetuaram-se liquefações durante 15 min e 120 min, Figura 3.6.

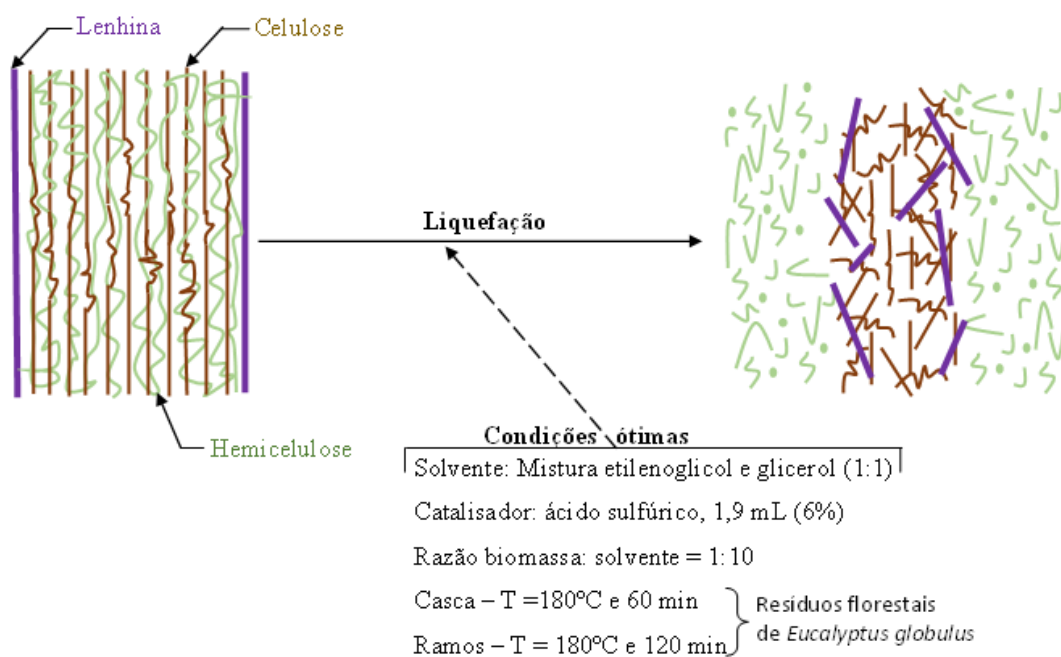


**Figura 3.6-** Estudo da influência do tempo na porcentagem de liquefação de casca e de ramos de *Eucalyptus globulus*, de fração > 80 mesh (pó), para a temperatura de 180 °C.

A análise da Figura 3.6 mostrou que, para a amostra de casca, o melhor rendimento foi atingido para 60 min e 180 °C (61,6%), enquanto que para a amostra de ramos, o melhor rendimento foi conseguido para 120 min e 180 °C (61,2%).

Verificou-se que tal como para o parâmetro, temperatura, também, o tempo de liquefação, tem um momento crítico a partir do qual o rendimento da liquefação diminui devido às reações de repolimerização, o que foi bastante notório para a liquefação da casca de *Eucalyptus globulus*.

Pode afirmar-se que foram encontradas as condições ideais de liquefação, para ramos e casca de *Eucalyptus globulus*, que foram as seguintes: o uso de pó, em meio ácido, a 180 °C e 60 min (61,6%), para casca; e o uso de pó, em meio ácido, a 180 °C e 120 min (61,2%), para ramos. Durante a liquefação ocorram várias reações: a solvólise, a despolimerização, a degradação térmica e a hidrólise das macromoléculas (lenhina, celulose e hemicelulose) que originaram fragmentos instáveis e reativos (Zhang *et al.* 2014) (Figura 3.7), estes podem ser usados no fabrico de produtos de valor acrescentado. Na Figura 3.8, do Anexo B, apresenta-se um esquema com alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação da biomassa lenhocelulósica.



**Figura 3.7** - Esquema da liquefação em que macromoléculas (lenhina, celulose e hemicelulose) da biomassa originam fragmentos instáveis.

Neste trabalho relativamente à liquefação, quer ramos, quer casca, de *Eucalyptus globulus*, testou-se também, a alteração da relação volúmica glicerol: etilenoglicol de 1:1 para 1:9 (Tabela 3.2) mantendo as condições ótimas de tempo e de temperatura (120 min e 180 °C).

**Tabela 3.2** - Estudo da influência da relação dos solventes, nas condições ótimas de liquefação para ramos e casca de *Eucalyptus globulus*.

	<b>Relação glicerol: etilenoglicol (em volume)</b>	<b>% de liquefação</b>
<i>Ramos</i>	1:1	61,2 %
	1:9	70,0 %
<i>Casca</i>	1:1	61,6 %
	1:9	77,6 %

A análise da Tabela 3.2. permite concluir que a variação da relação volúmica glicerol: etilenoglicol fez aumentar o rendimento da liquefação. Porém, é de referir que as condições em que se usa relação glicerol: etilenoglicol, de 1:9, correspondem a maior custo dado que o etilenoglicol é um solvente bastante dispendioso. Assim na escolha do solvente e/ou da relação entre mistura solventes deve-se ter em linha de conta, por um lado as questões económicas e as questões ambientais, por outro, as características que se desejam para o polirol tendo em vista a aplicação a que se destina.

### 3.4. Conclusões

1. É possível converter, a biomassa, quer de ramos, quer de casca de *Eucalyptus globulus*, em material liquefeito, com bom rendimento (em termos de conversão de biomassa).
2. Foram otimizadas as condições de liquefação, quer para ramos e casca de *Eucalyptus globulus*, tendo sido encontradas as seguintes condições: para a casca, o uso de pó, em meio ácido, a 180 °C e 60 min (61,6%); para os ramos, o melhor rendimento foi conseguido com pó, em meio ácido, a 180 °C e 120 min (61,2%).
3. Na liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*, aumentou-se o rendimento da liquefação (70%), mantendo condições referidas no ponto anterior (pó, meio ácido, 180 °C e 120 min) e apenas alterando a relação glicerol: etilenoglicol, de 1:1 para 1:9.
4. Na liquefação de casca de *Eucalyptus globulus*, aumentou-se o rendimento da liquefação (77,6%), mantendo condições referidas no ponto dois (pó, meio ácido, 180 °C e 60 min) e apenas alterando a relação glicerol: etilenoglicol, de 1:1 para 1:9.

Este é um estudo inovador, dado que não conhece até a presente data nenhum trabalho de otimização de ramos de *Eucalyptus globulus*. Saliente-se ainda que quanto à liquefação e otimização da casca de o *Eucalyptus globulus* o único trabalho conhecido foi publicado este ano, mas usa uma rota diferente para a liquefação. Ocupando Portugal, o terceiro lugar a nível mundial, em termos de área plantada de *Eucalyptus globulus* destinada à indústria de pasta de papel, a liquefação dos resíduos florestais, casca e ramos, de *Eucalyptus globulus* é um caminho para que toda a biomassa seja integralmente utilizada, e para que haja uma efetiva valorização destes resíduos.

Portanto, a liquefação dos resíduos *Eucalyptus globulus* feita neste trabalho foi bem conseguida, e como trabalho futuro sugere-se a realização da otimização da liquefação com líquidos iónicos, que poderão revelar-se solventes mais verdes e adequados a esta biomassa, e sugere-se ainda, a realização da liquefação utilizando como fonte de energia a radiação micro-ondas ou os ultrassons.

## Capítulo IV - Caracterização do polioli resultante da liquefação de casca e ramos de *Eucalyptus globulus*

### 4.1. Introdução

A caracterização do polioli resultante da liquefação reveste-se de enorme importância, principalmente, por dois motivos, um, é entender o mecanismo das reações que ocorrem durante a liquefação, outro, é selecionar a posterior utilização do polioli. Neste contexto, uma revisão recente, sobre despolimerização da lenhina e aplicação dos respetivos polióis em espumas de poliuretano (PU), recomenda que um polioli para esta finalidade tenha um índice OH situado na gama dos 200 aos 800 mg KOH g<sup>-1</sup> (Mahmood *et al.* 2016). Quanto ao entendimento, sobre o mecanismo das reações que ocorrem durante a liquefação é sabido que devido às diferentes estruturas das macromoléculas constituintes da biomassa, estas são degradadas em etapas distintas da liquefação. Numa primeira etapa, são despolimerizadas as hemiceluloses, a lenhina e a celulose amorfa. Só depois, numa etapa mais avançada, se dá a degradação da celulose cristalina, pois pela sua estrutura mais empacotada é menos acessível aos solventes. Por este motivo a liquefação da celulose cristalina é, muitas vezes, denominada como passo limitante da liquefação (Hu *et al.* 2014).

Assim, neste Capítulo IV os objetivos são:

1. Avaliar se os polióis resultantes da liquefação de ramos e casca de *Eucalyptus globulus* são ou não adequados à produção de espumas de PU, mediante a determinação do índice OH.
2. Estimar o grau de degradação das macromoléculas da biomassa liquefeita através da análise dos FTIRs (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) dos polióis correspondentes às melhores condições de liquefação, para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos (180 °C e 120 min) e para casca de *Eucalyptus globulus* liquefeita (180 °C e 60 min).
3. Determinar, por cromatografia de permeação de gel (GPC), a distribuição da massa molecular dos polióis resultantes da liquefação de ramos, cascas e estilha de *Eucalyptus globulus* liquefeitos.

#### 4.1.1. Estudos sobre caracterização de polióis resultantes da liquefação de biomassa

Numa revisão sobre polióis resultantes da liquefação de biomassa, destinados à síntese de espumas de PU, Hu *et al.* referem valores de índice OH, de número de ácido, e de viscosidade, para vários tipos de biomassa liquefeita. Esta publicação divulgou que para madeira liquefeita (folhosas e resinosas), tais parâmetros tomam valores de 200 a 435 mg KOH g<sup>-1</sup>, de 12 a 38 mg KOH g<sup>-1</sup>, de 0,3 a 31,6 Pa.s, respetivamente para, índice OH, de número de ácido, e de viscosidade. (Hu *et al.* 2014). Valores de índice OH semelhantes a estes foram publicados por Mateus *et al.*, por Vale e por Ertas *et al.*, conforme se assinala na Tabela 4.1, estes investigadores determinaram valores de índice OH, entre 193 e 440 mg KOH g<sup>-1</sup>, para madeira liquefeita, de cortiça, de pinheiro, de álamo, de eucalipto e para casca liquefeita de *Eucalyptus globulus* (Mateus *et al.* 2017, Vale 2015, Ertas *et al.* 2014).

Na supracitada revisão, Hu *et al.* salientam ainda que dependendo do tipo de biomassa, nomeadamente, resíduos agrícolas, resíduos de celulose, resíduos de biorrefinarias e madeiras de folhosas ou de resinosas, os valores máximos que o índice OH e o número de acidez atingem são 540 mg KOH g<sup>-1</sup> e 41 mg KOH g<sup>-1</sup>, respetivamente (Hu *et al.* 2014). No entanto, outros investigadores determinaram valores de índice OH bastante superiores a estes. Neste âmbito, Hu and Li (Hu and Li 2014 a) publicaram para palha liquefeita, valores de índice OH entre 700 e 1301 mg KOH g<sup>-1</sup>, consoante a percentagem de impurezas contidas no solvente (glicerol bruto). Neste estudo ficou provado a dependência do índice OH, relativamente não só ao solvente utilizado na liquefação, mas também da percentagem de impurezas desse mesmo solvente (Hu and Li 2014 a). Também, Kunaver *et al.* obtiveram para madeira de abeto liquefeita, o valor 1043 mg KOH g<sup>-1</sup> e Zheng *et al.* encontraram para madeira de pinheiro liquefeita, o valor 700 mg KOH g<sup>-1</sup>, conforme se assinala na Tabela 4.1 (Kunaver *et al.* 2010, Zheng *et al.* 2011). Cabe salientar, que Zheng *et al.* registaram como valor de índice OH, para madeira de pinheiro liquefeita, o valor de 700 mg KOH g<sup>-1</sup> mas também, o valor 280 mg KOH g<sup>-1</sup>, consoante usaram, na liquefação a mistura de solventes (PEG e glicerina) ou apenas um solvente (PEG), respetivamente. Ficou assim, mais uma vez, provado que o índice OH do poliól depende fortemente do solvente usado na liquefação, para produção desse poliól.

**Tabela 4.1** - Índice OH e número de ácido, para vários tipos de madeira e de casca de *Eucalyptus globulus*.

<b>Autores Ano</b>	<b>Tipo de biomassa</b>	<b>Solventes e catalisador usado na liquefação</b>	<b>Nº ácido (mg KOH/ g de polioli)</b>	<b>Índice OH (mg KOH/ g de polioli)</b>
Mateus <i>et al.</i> 2017	Casca de <i>Eucalyptus globulus</i>	Solvente: mistura dietilenoglicol (DEG) e 2-etilhexanol Catalisador: ácido p-toluenossulfônico	$\cong 1,8$ (T=180 °C e 60 min)  Valores de 1 a 5 ao longo da liquefação	$\cong 380$ (T=180 °C e 60 min)  Valores de 300 a 440 ao longo da liquefação
Vale 2015	Casca de <i>Eucalyptus globulus</i>  Cortiça Pinheiro Álamo	Solvente: mistura de dietileno (solvente A): solvente B (confidencial) = 1/3 Catalisador: ácido sulfúrico	1  1 7 2	280  272 303 193
Ertas <i>et al.</i> 2014	Madeira de eucalipto ( <i>Eucalyptus camaldulensis</i> L.)  Madeira de pinheiro ( <i>Pinus sylvestris</i> L.)	Solvente: mistura de PEG-400 e glicerina (4:1) Catalisador: ácido sulfúrico (3%)	25,23  22,70	277  304
Kunaver <i>et al.</i> 2010	Madeira de abeto ( <i>Picea spp.</i> )	Solvente mistura: dietileno glicol (DEG) e glicerol. Catalisador: ácido p-toluenossulfônico	---	1043
Zheng <i>et al.</i> 2011	Madeira de pinheiro ( <i>Pinus sp</i> )	Solvente mistura: PEG 400/glicerina (70/30, w/w) (a) Solvente PEG/400 (b) Catalisador: ácido sulfúrico (3%).	--- ---	700 (a) 280(b)

## 4.2. Materiais e métodos

Utilizou-se o polioli resultante da otimização da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*, cujas condições foram, utilização de pó, catálise ácida, temperatura 180 °C e tempo de liquefação 120 min. Numa primeira parte experimental, este polioli (RE\_009) foi caracterizado via análise química (índice OH e número de ácido) foi medida a sua viscosidade, e foi feita também, a determinação da distribuição da massa molar dos polióis resultantes da liquefação, por cromatografia de permeação de gel (GPC), numa segunda parte, fez-se análise estrutural mediante a realização de FTIRs (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) em ATR (Reflexão Total Atenuada).

Relativamente ao GPC usou-se 25 mg de amostra dissolvida em 5 ml de N, N-dimetilformamida (DMF). A N, N-dimetilformamida foi utilizada como fase móvel para o GPC, com um caudal de 0,7 mL/min e 35 °C, utilizando um cromatógrafo Jasco Inc. fornecido com uma interface de LC-NetII/ACD, um forno de coluna CO-2065Plus e um índice de refração inteligente RI-2031Plus. Uma pré-coluna de proteção e duas colunas PolarGel-M (Varian Inc.) foram utilizadas. A calibração foi feita usando padrões de poliestireno fornecidos pela Fluka, que variam de 250 a 70.000 g/mol. Quanto aos FTIRs em ATR foram realizados num espectrofotómetro Mattson 7000 FTIR, no intervalo 4000-400 cm<sup>-1</sup>, resolução 4 cm<sup>-1</sup> e 72 varreduras.

#### 4.2.1. Determinação de parâmetros químicos e medição da viscosidade

##### 4.2.1.1. Número de ácido

O número de ácido do poliol é por definição, a quantidade de base expressa em mg de hidróxido necessária para neutralizar 1 g de poliol. O número de ácido é essencial para corrigir o índice OH, e assim se calcular o índice OH real.

O número de ácido foi determinado de acordo com a norma ASTM D4662-08 (2008), para tal, realizaram-se titulações em que como titulante se utilizou NaOH (0,0971 mol/L, padronizado). Quanto aos titulados usou-se, como brancos, uma mistura dos solventes de PEG 400 e glicerol (90/10, W/W), e na titulação da amostra usou-se cerca de 2 g (± 0,0001 g) de poliol, estes titulados foram previamente dispersos em 50 mL de etanol. Feita a titulação com um medidor pH procedeu-se ao cálculo do número de ácido pela Equação 4.1.

$$N_A \text{ (mg KOH g}^{-1}\text{)} = \frac{[(B-A) \times C \times 56,1]}{W} \quad (4.1)$$

onde **A** – é o volume da solução de NaOH necessário para a titulação da amostra (mL); **B**- é o volume da solução de NaOH necessário para a titulação do branco (mL); **C**- é a concentração da solução de NaOH (mol L<sup>-1</sup>); **W**- é a massa do poliol (g) e **56,1**- é a massa molar de KOH (g mol<sup>-1</sup>).

#### 4.2.1.2. Índice OH

Em termos de unidades, este parâmetro é também expresso em miligramas de hidróxido de potássio, por grama de amostra ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ ). O valor numérico do índice OH corresponde à quantidade de grupos hidroxilo disponíveis para reagir, nomeadamente, com isocianatos, na síntese de espumas de poliuretano. O método mais importante, para determinar experimentalmente o índice OH consiste em fazer reagir os grupos hidroxilo terminais do polioliol, com um anidrido orgânico, como por exemplo, com anidrido acético ou anidrido ftálico. O princípio da determinação do índice OH é esterificar os hidroxilos, do polioliol, com anidrido ftálico, na presença da piridina e do catalisador, imidazol. O excesso de anidrido é sujeito a hidrólise, com água e o ácido ftálico formado é titulado com uma solução de hidróxido de sódio previamente padronizada, até ao ponto final, usando um medidor de pH digital.

O índice OH ( $I_{\text{OH}}$ ) foi então determinado de acordo a norma ASTM D4274-05 (2005), para tal usou-se como titulante NaOH (0,4836 mol/L, previamente padronizado) e como titulado foi preparada, num erlenmeyer de 250 mL, a mistura de 25 mL de reagente de esterificação (79,2857 g de anidrido ftálico, em 500 mL de piridina seca e 11,4286 g de imidazol) com 1 g de polioliol, esta mistura foi colocada em banho a  $98\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 15 min, após arrefecimento à temperatura ambiente, adicionou-se 50 mL de piridina seca e 10 mL de água destilada e procedeu-se à titulação, até ao ponto final, usando um medidor de pH digital. O índice OH ( $I_{\text{OH}}$ ) foi calculado, e corrigido, aplicando a Equação 4.2.

$$I_{\text{OH}} (\text{mg KOH g}^{-1}) = \frac{[(B-A) \times C \times 56,1]}{W} + N_A \quad (4.2)$$

onde **A** - é o volume da solução de NaOH necessário para a titulação da amostra (mL);

**B** - é o volume da solução de NaOH necessário para a titulação do branco (mL); **C**

- é a concentração da solução de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ); **W** - é a massa do polioliol (g) e

**56,1** - é a massa molar de KOH ( $\text{g mol}^{-1}$ ) em que **N<sub>A</sub>** - é o número de ácido ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ ).

#### 4.2.1.3. Estimativa da massa molar

Determinado o índice OH pode fazer-se, por aplicação da Equação 4.3 uma estimativa da massa molar do polioliol (Chajecka, 2011; Vale, 2015).

$$M_n (\text{g mol}^{-1}) = \frac{f \times 56100}{I_{OH}} \quad (4.3)$$

onde **f** - é a funcionalidade; **I<sub>OH</sub>** - é o índice OH (mg KOH/g de polioliol); **56100** - é a massa molar do KOH (mg/mol) e **M<sub>n</sub>** - é a massa molar do polioliol (g de polioliol/mol).

Segundo Hu *et al.* a funcionalidade de polióis indicados para produzir espumas de poliuretano PU deve estar entre 2 e 8 (Hu *et al.*, 2014).

#### 4.2.1.4. Medição da viscosidade

A viscosidade do polioliol é um parâmetro determinante nas propriedades das espumas de poliuretano (PU). Polióis com elevada viscosidade tendem a originar espumas de PU mais rígidas do que polióis menos viscosos (Kurimoto *et al.* 2001, Hu *et al.* 2014). Foi realizada a determinação da viscosidade do polioliol num viscosímetro de Brookfield.

#### 4.2.2. Análise estrutural

Foram feitos FTIRs em ATR, com vista à análise estrutural às amostras iniciais, ao material liquefeito e ao resíduo sólido, para as melhores condições de liquefação obtidas, quer para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos (RE\_009, correspondentes às condições T=180 °C e t=120 min) quer para cascas de *Eucalyptus globulus* liquefeitas (CE\_001, nas condições T=180 °C e t=60 min). Realizaram-se ainda, os FTIRs correspondentes às temperaturas de liquefação, 140, 160, 180 e 200 °C, para o tempo de liquefação, 60 min, para cascas de *Eucalyptus globulus* liquefeitas (CE\_011; CE\_010; CE\_001 e CE\_009) e para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos (RE\_015; RE\_014; RE\_010 e RE\_013). De modo análogo, foram também observados FTIRs correspondentes aos tempos de liquefação, 15, 30, 60 e 120 min, para a temperatura de liquefação, 180 °C, para cascas de *Eucalyptus globulus* liquefeitas

(CE\_008; CE\_007; CE\_001 e CE\_003) e para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos (RE\_016; RE\_011; RE\_010 e RE\_009).

### 4.3. Resultados e discussão

#### 4.3.1. Parâmetros químicos, viscosidade e massa molecular

Para se efetuar uma caracterização do polioliol (RE\_009) obtido da liquefação, de ramos de *Eucalyptus globulus* nas condições ótimas (pó, em meio ácido, a 180 °C e 120 min-RE\_009) realizaram-se as titulações para a determinação do número de ácido e do índice OH, e obteve-se como resultados, respetivamente, as Tabelas 4.2 e 4.3.

**Tabela 4.2** - Resultados obtidos para o número de ácido ( $N_A$ ).

Amostra	Massa (g)	Volume de NaOH gasto na amostra (mL)	Volume de NaOH gasto no branco (mL)	$N_A$ (mg KOH g <sup>-1</sup> )
RE_009	1,9923	8,40	0,15	22,56
RE_009	2,0083	8,50	0,15	22,64

**Tabela 4.3** - Resultados obtidos para índice OH ( $I_{OH}$ ).

Amostra	Massa (g)	Volume de NaOH gasto na amostra (mL)	Volume de NaOH gasto no branco (mL)	$I_{OH}$ (mg KOH g <sup>-1</sup> )
RE_009	1,0007	60,50	96,56	1000,18
RE_009	1,0004	70,00	96,56	742,86
RE_009	0,9998	55,50	96,56	1136,73

Verificou-se assim que o polioliol RE\_009, de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, teve como resultados 960 mg KOH g<sup>-1</sup>, de índice OH; 26,1 mg KOH g<sup>-1</sup>, de número de ácido e de viscosidade cerca de 2,03 Pa.s (Tabela 4.4).

**Tabela 4.4**- Índice OH, número de ácido e viscosidade para o polioliol RE\_009.

Índice OH [mg KOH g <sup>-1</sup> ]	Número de ácido [mg KOH g <sup>-1</sup> ]	Viscosidade [Pa.s]
960 ± 200	22,6 ± 0,1	2,03

O índice OH obtido, neste trabalho, para o polioli resultante de ramos de *Eucalyptus globulus* é assim bastante superior aos valores obtidos para o licor da casca de *Eucalyptus globulus*, por Mateus *et al.* (Mateus *et al.* 2017), que mediram este parâmetro, ao longo da liquefação e encontraram valores entre 300 a 440 mg KOH g<sup>-1</sup>, e ao obtido por Vale, (Vale, 2015) que teve como resultado 280 mg KOH g<sup>-1</sup> para casca liquefeita de *Eucalyptus globulus* (Tabela 4.1). O valor aqui obtido para o índice OH foi 960 ± 200 mg KOH g<sup>-1</sup> (Tabela 4.1), pode-se afirmar que este valor é semelhante ao obtido, para madeira liquefeita de abeto, por Kunaver *et al.* (1043 mg KOH g<sup>-1</sup>) (Kunaver *et al.* 2010), e ao conseguido, para madeira liquefeita de pinheiro, por Zheng *et al.* (700 mg KOH g<sup>-1</sup>) (Zheng *et al.* 2011). Cabe ainda salientar, que diferença entre o índice OH aqui determinado e o publicado nos estudos supracitados, nomeadamente, os de Mateus *et al.* e de Vale (Mateus *et al.* 2017, Vale 2015), (Tabela 4.1) pode ser atribuído aos solventes utilizados na liquefação, já que os solventes aqui utilizados têm, já por si, índices OH bastante elevados (Tabela 4.5)

**Tabela 4.5-** Índice OH para os solventes usados na liquefação (adaptado de Chajicka, 2011).

Nome comum do solvente	Nome IUPAC do solvente	Índice OH [mg KOH g <sup>-1</sup> ]
Glicerol	Propanotriol	1827
Etilenoglicol	Etano-1,2-diol	1807,6

Convém ainda sublinhar que o valor de índice OH encontrado (960 ± 200 mg KOH g<sup>-1</sup>) é um valor adequado à produção de espumas de PU, uma vez que uma revisão recente sobre despolimerização da lenhina e aplicação dos respetivos polióis, em espumas de PU, recomenda que um polioli para esta finalidade tenha um índice OH situado na gama dos 200 aos 800 mg KOH g<sup>-1</sup> (Mahmood *et al.* 2016).

Quanto ao número de ácido aqui determinado (22,6 ± 0,1 mg KOH g<sup>-1</sup>) é bastante semelhante a 25,23 mg KOH g<sup>-1</sup> (Tabela 4.1) obtido para madeira de *Eucalyptus camaldulensis* L., por Ertas *et al.* (Ertas *et al.* 2014) e situa-se no intervalo de 20,1 a 26,5 mg KOH g<sup>-1</sup>, publicado por Kurimoto *et al.* para madeira liquefeita de seis espécies (três folhosas e três resinosas) (Kurimoto *et al.* 2001).

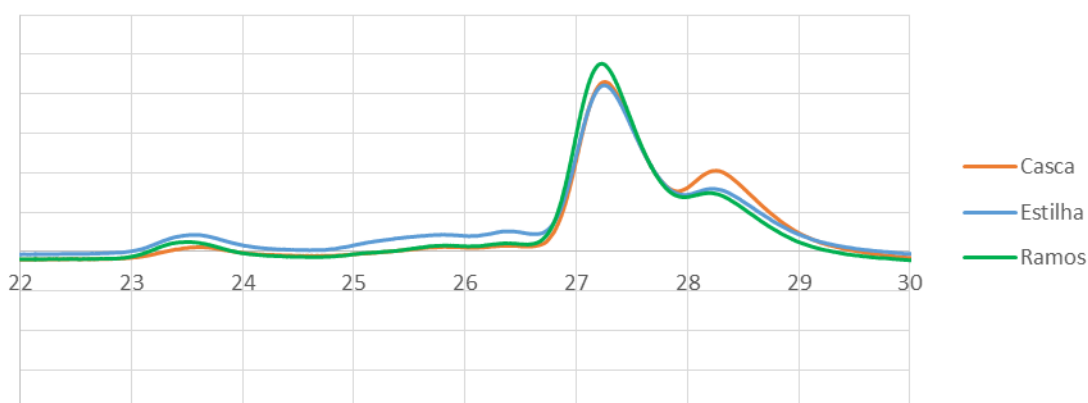
Relativamente à viscosidade do polioli (RE\_009) resultante de ramos de *Eucalyptus globulus* o valor medido foi 2,03 Pa.s (Tabela 4.4). Este valor encontra-se no intervalo

de 1,37 a 2,31 Pa.s determinado, por Kurimoto *et al.* para madeira liquefeita, de seis espécies (Kurimoto *et al.* 2001).

Feita a comparação dos parâmetros aqui obtidos (Tabela 4.4), para o polioli que resultou da otimização dos parâmetros da liquefação, de ramos de *Eucalyptus globulus*, com os valores publicados noutros estudos (Tabela 4.1), resta salientar que estes parâmetros foram determinados para o polioli resultante da liquefação, mas que durante a liquefação os constituintes das paredes celulósicas (lenhina, celulose, hemiceluloses) são degradados, e portanto, estes mesmos parâmetros (índice OH, número de ácido e viscosidade) alteram-se ao longo do tempo de liquefação (Soares *et al.* 2014, Mateus *et al.* 2017, Wang and Chen 2007; Kosmela *et al.* 2016, Hassan and Shukry 2008, Hu and Li 2014 b) pelo que seria interessante a avaliação destes parâmetros com o decorrer da liquefação.

Relativamente à massa molar estimada do polioli e atendendo que investigadores referem que a funcionalidade de um polioli varia, normalmente, entre 2 e 8, (Hu *et al.*, 2014) então a massa molar do polioli (RE\_009) resultante de ramos de *Eucalyptus globulus* poderá ser estimada, (pela Equação 4.3) e deverá, assim, ter valores entre  $117 \text{ g mol}^{-1}$  a  $468 \text{ g mol}^{-1}$ . Mas este intervalo de valores para a massa molar é apenas uma estimativa, por cromatografia de permeação de gel (GPC) foi então determinada a distribuição da massa molar dos polióis que conduziu aos valores da Figura 4.1.

Distribuição da massa molecular dos polióis



**Figura 4.1** – Distribuição da massa molecular dos polióis de casca, ramos e estilha de *Eucalyptus globulus*.

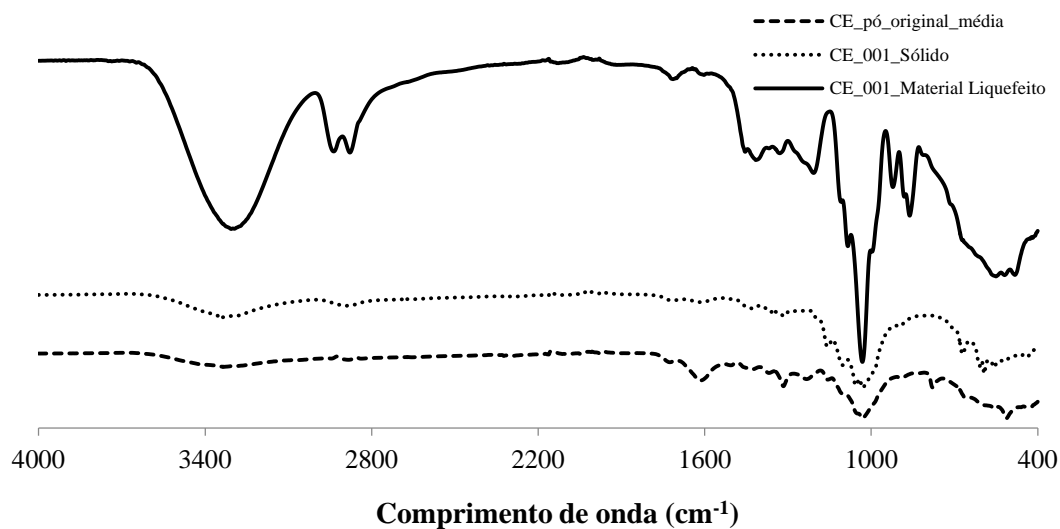
**Tabela 4.6** - Distribuição da massa molecular média (Mn), da massa molar ponderada média (Mw), da massa molecular Z média (Mz), da massa molecular viscosimétrica (Mv) para os polióis de casca (CE), ramos (RE) e estilha (EE) de *Eucalyptus globulus*.

	Tempo de Retenção	Massa molecular do pico	Massa molecular média	Massa molecular ponderada média	Massa molecular Z média	Massa molecular viscosimétrica	Polidispersão	Porcentagem		
	tr (min)	Mp	Mn	Mw	Mz	Mv	Mw/Mn	%	Mz/Mw	Range Value
CE	23,6	889	782	849	912	849	1,09	4,34	1,0738	29118
	27,3	228	235	237	238	237	1,01	62,26	1,0063	417618
	28,2	305	336	353	378	353	1,05	33,40	1,0682	224007
EE	23,6	912	846	902	954	902	1,07	6,66	1,0586	42772
	26,4	231	266	272	280	272	1,02	12,11	1,0281	77757
	27,3	228	234	235	235	235	1,00	58,74	1,0027	377046
RE	28,2	303	339	352	369	352	1,04	22,48	1,0478	144309
	23,5	978	400	606	839	606	1,51	11,12	1,3857	68229
	27,2	227	233	234	234	234	1,00	68,56	1,0025	420511
	28,2	299	329	337	347	337	1,02	20,32	1,0285	124617

Verifica-se, conforme assinalado na Tabela 4.6, que os polióis resultantes da liquefação da casca (CE), estilha (EE) e ramos (RE) todos apresentaram um primeiro pico perto dos 23,6 min, outro perto dos 27,3 min e um terceiro pelos 28,2 min. No caso da estilha de eucalipto verificou-se a existência de um pico adicional a cerca de 26,4 min. No entanto, pode ver-se na Figura 4.1 que não se trata de um pico intenso, mas antes uma maior distribuição de massa moleculares entre 235 g/mol e 270 g/mol. O pico a 23,6 min apresenta massas moleculares médias de 782 g/mol, 846 g/mol e 400 g/mol, correspondendo a 4%, 7% e 11% dos polióis de respetivamente casca, estilha e ramos. A maior massa molecular é portanto obtida para a estilha de eucalipto. Nos vários casos o pico mais representativo é o pico a 27,3 min que corresponde a uma massa molecular média de cerca de 234 g/mol e que representa 62%, 59% e 69% do poliól para casca, estilha e ramos, respetivamente. O pico a 28,2 min que apresenta a menor massa molecular, corresponde a cerca de 33%, 22% e 20% para casca, estilha e ramos. Em termos da polidispersão destaca-se o pico a 23,5 min para o poliól dos ramos de eucalipto que foi 1,51, bastante superior ao dos restantes picos.

### 4.3.2. Discussão dos FTIRs

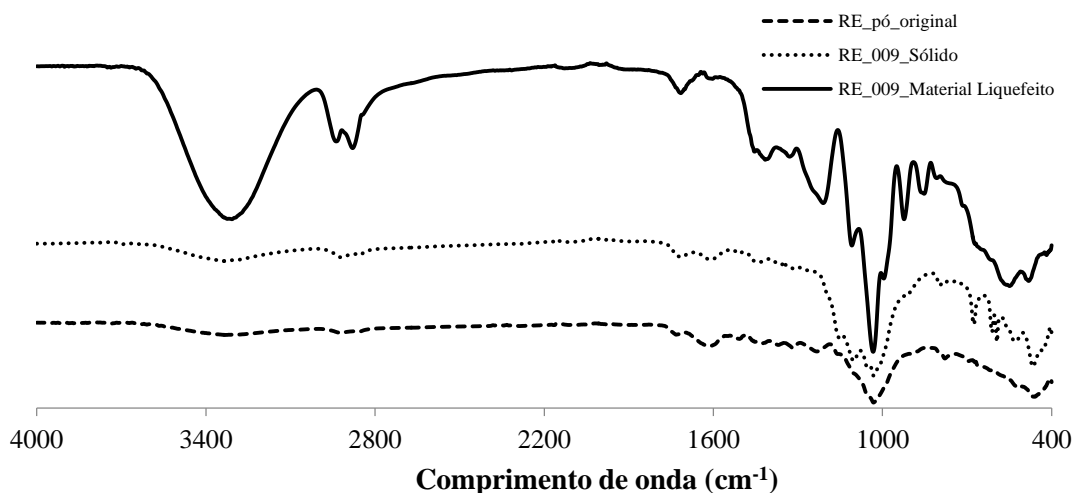
No espectro relativo às melhores condições para a casca de *Eucalyptus globulus*, (Figura 4.2) relativamente ao material liquefeito observam-se os picos: 3332  $\text{cm}^{-1}$ ; 2949  $\text{cm}^{-1}$ ; 2887  $\text{cm}^{-1}$ ; 1727  $\text{cm}^{-1}$ ; 1417  $\text{cm}^{-1}$ ; 1372  $\text{cm}^{-1}$ ; 1216  $\text{cm}^{-1}$ ; 1100  $\text{cm}^{-1}$ ; 1033  $\text{cm}^{-1}$ ; 864  $\text{cm}^{-1}$ ; 567  $\text{cm}^{-1}$ . Comparando estes valores com os da Tabela 4.7 pode-se afirmar que, como é típico, o pico 3332  $\text{cm}^{-1}$  se deve ao alongamento, do grupo OH, o pico 1727  $\text{cm}^{-1}$ , se deve ao alongamento do grupo carbonilo. Pode ainda dizer-se que a esta temperatura ( $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a lenhina foi liquefeita uma vez que foram detetados os picos 1417  $\text{cm}^{-1}$ , 1372  $\text{cm}^{-1}$  e 1033  $\text{cm}^{-1}$ , que estão relacionados, respetivamente, com anéis benzilo, anéis seringilo e partes guaiacíficas da lenhina. Nestas condições de liquefação, para além da decomposição da lenhina também, a celulose amorfa seguida da celulose cristalina, foram liquefeitas, já que se observam picos derivados da glicose (1216  $\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 1100\text{ } \text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 4.2** - Espectro FTIR para casca de *Eucalyptus globulus* (CE\_001) liquefeita nas condições  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $t=60\text{ min}$ .

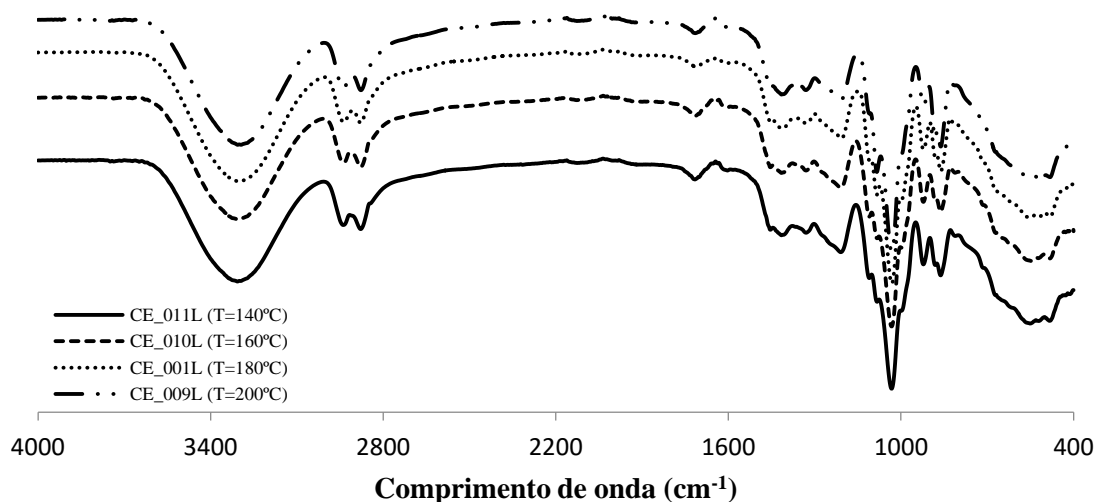
O espectro FTIR relativo às melhores condições liquefação para ramos de *Eucalyptus globulus* é a Figura 4.3. Nesta figura, na curva relativa ao material liquefeito observam-se os picos com semelhantes comprimentos de onda, aos relatados anteriormente e encontrados para casca liquefeita (3327  $\text{cm}^{-1}$ ; 2941  $\text{cm}^{-1}$ ; 2880  $\text{cm}^{-1}$ ; 1721  $\text{cm}^{-1}$ ; 1417  $\text{cm}^{-1}$ ; 1327  $\text{cm}^{-1}$ ; 1211  $\text{cm}^{-1}$ ; 1137  $\text{cm}^{-1}$ ; 1034  $\text{cm}^{-1}$ ). Assim e de modo semelhante ao FTIR de casca liquefeita, também o de ramos liquefeitos apresenta, os picos relativos

aos alongamentos, do grupo OH e do grupo carbonilo, respetivamente,  $3327\text{ cm}^{-1}$  e  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Também, nestas condições de liquefação a lenhina foi decomposta uma vez que foram detetados os picos  $1417\text{ cm}^{-1}$ ,  $1327\text{ cm}^{-1}$  e  $1034\text{ cm}^{-1}$ , resultam, respetivamente, com anéis benzilo, anéis seringilo e partes guaiacíflicas da lenhina. Registaram também, os picos característicos de derivados da glicose ( $1211\text{ cm}^{-1}$  e  $1034\text{ cm}^{-1}$ ) resultantes da transformação da celulose.

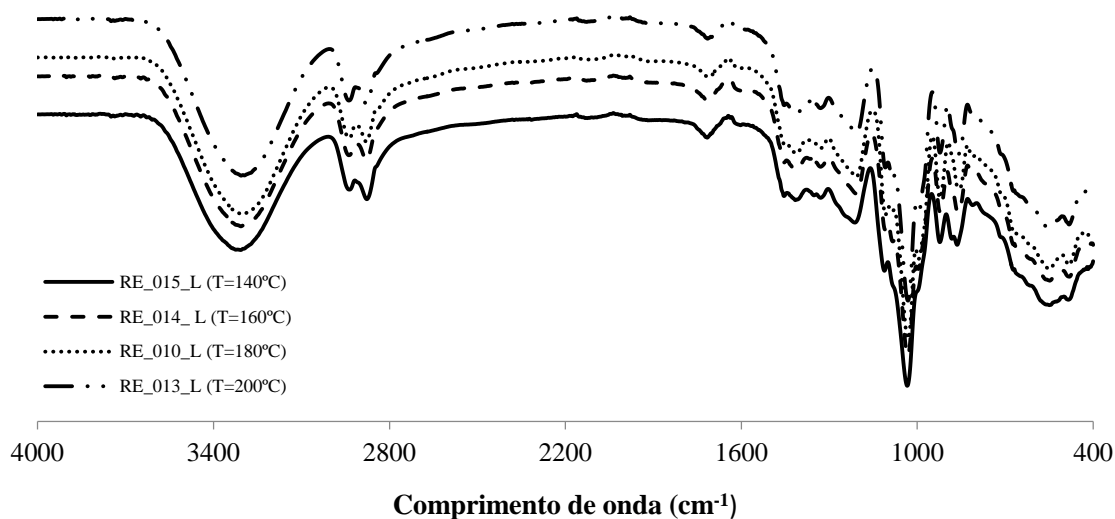


**Figura 4.3** – Espectro FTIR para ramos de *Eucalyptus globulus* (RE\_009) liquefeitos a  $T=180^{\circ}\text{C}$  e  $t=120\text{ min}$ .

Realizaram-se ainda, os FTIRs correspondentes às diferentes temperaturas de liquefação, para o tempo de liquefação, 60 min, para casca de *Eucalyptus globulus* liquefeitas e para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos Figura 4.4 e 4.5, respetivamente.



**Figura 4.4** - FTIRs correspondentes às diferentes temperaturas de liquefação, para o tempo de liquefação, 60 min, para cascas de *Eucalyptus globulus* liquefeitas.

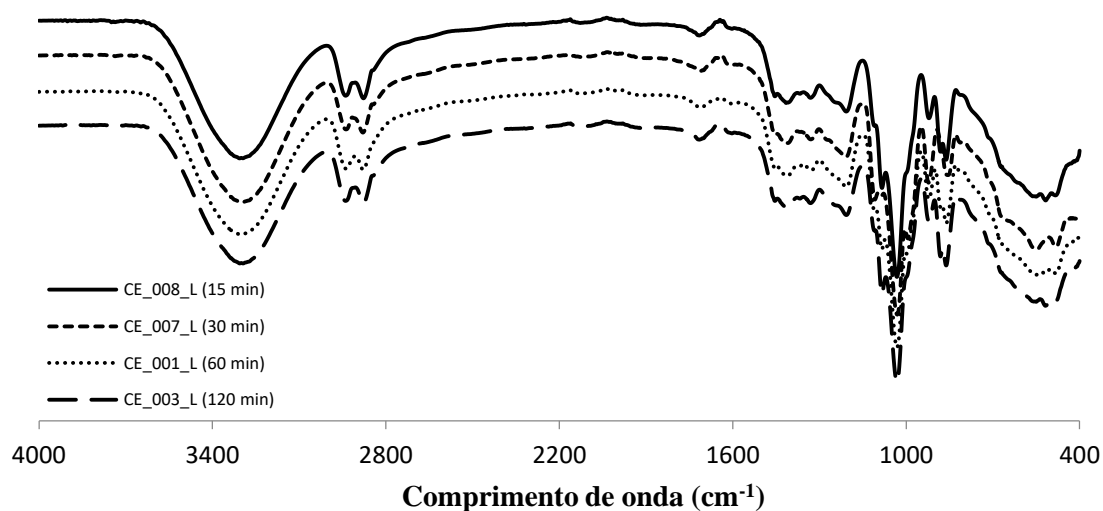


**Figura 4.5** - FTIRs correspondentes às diferentes temperaturas de liquefação, para o tempo de liquefação, 60 min, para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos.

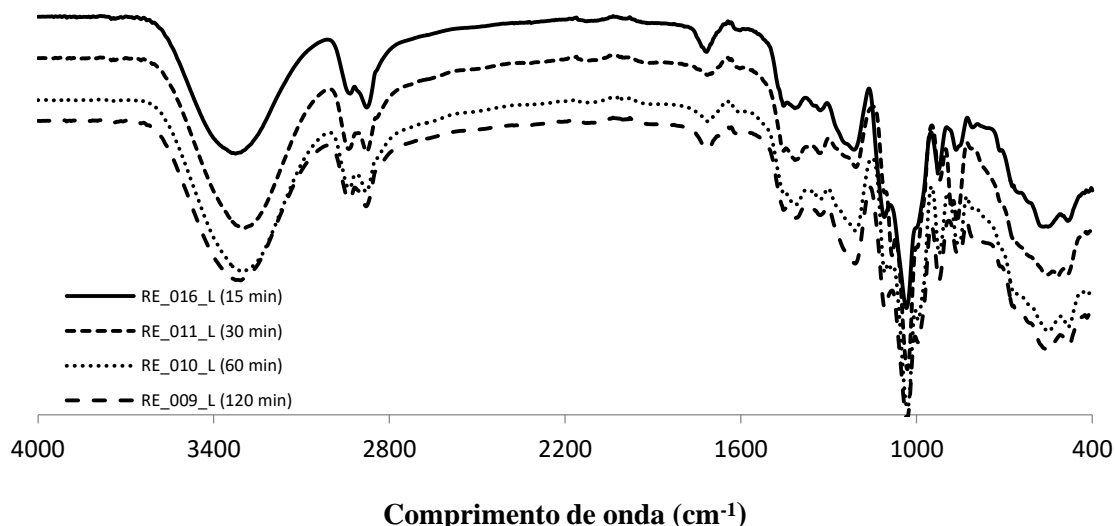
Em relação à variação com a temperatura as diferenças são relativamente pequenas, embora se observe uma diminuição do pico a cerca de  $1715\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao alongamento do C=O não conjugado nas hemiceluloses, tanto para os ramos como para a casca liquefeita. Verifica-se um aumento da banda a  $860\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  para temperaturas superiores correspondendo a um átomo de hidrogénio isolado no anel benzénico o que

poderá indicar a presença de um fenol di ou tri substituído como afirmam Li *et al.* (2015), acompanhado de um aumento da banda a cerca de  $810\text{ cm}^{-1}$  que poderá indicar um anel di-substituído.

De modo análogo, foram também observados FTIRs correspondentes aos diferentes tempos de liquefação, para a temperatura de liquefação,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para cascas de *Eucalyptus globulus* liquefeitas (Figura 4.6) e para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos (Figura 4.7).



**Figura 4.6** - FTIRs correspondentes aos diferentes tempos de liquefação, para a temperatura de liquefação  $180^{\circ}\text{C}$ , para cascas de *Eucalyptus globulus* liquefeitas.



**Figura 4.7** - FTIRs correspondentes aos diferentes tempos de liquefação, para a temperatura de liquefação 180°C, para ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos.

No que diz respeito à variação com o tempo observa-se que mesmo com 15 min já se verifica a liquefação dos compostos macromoleculares, no entanto, o pico referente ao OH aumenta significativamente dos 15 para os 30 min, no caso dos ramos, o que poderá indicar uma liquefação mais incompleta nos primeiros 15 min. Verifica-se ainda a diminuição do pico a cerca de 1715  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao alongamento do C=O não conjugado nas hemiceluloses tanto para os ramos como para a casca liquefeita. A variação dos restantes picos não é muito consistente o que poderá indicar que há várias reações a acontecer ao mesmo tempo fazendo com que alguns picos aumentem inicialmente, decrescendo logo a seguir ou ao contrário. Apenas uma monitorização *in loco* permitiria o acompanhamento de todas as alterações momentâneas que vão ocorrendo ao longo da liquefação.

**Tabela 4.7** – Atribuições de bandas FTIR para ligações químicas em grupos funcionais, em estudos realizados com biomassa.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição de banda	Potenciais compostos	Referências
3335 ≅3400 3342 3352	O-H alongamento	Grupo Hidroxilo	Bordirlaux and Teaca (2015) Mateus <i>et al.</i> (2017) Yona <i>et al.</i> (2014) Moheby (2008)
1740 1730 1770	C=O alongamento	Ácidos carboxílicos e ésteres	Bordirlaux and Teaca (2015) Mateus <i>et al.</i> (2017) Yona <i>et al.</i> (2014) Bui <i>et al.</i> (2015)
1459 1462 1458	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CH- flexão	Lenhina e carboidratos	Mateus <i>et al.</i> (2017) Mateus <i>et al.</i> (2017, a) Yona <i>et al.</i> (2014) Xiao <i>et al.</i> (2001) Moheby (2008)
1370 1470			Zhou <i>et al.</i> (2011) Bui <i>et al.</i> (2015)
1378 1328	Aromática C-H deformação	Anéis siringilo (lenhina)	Mateus <i>et al.</i> (2017) Zhou <i>et al.</i> (2011)
1365 1369	C-H deformação	Celulose e hemicelulose	Mateus <i>et al.</i> (2017) Moheby (2010)
1217 1242	C-O-H flexão	CH <sub>2</sub> OH (cadeia lateral) D-glucose	Mateus <i>et al.</i> (2017) Kizil <i>et al.</i> (2002)
1132 1161 1151 1126	C-O-C alongamento assimétrico	Lenhina e carboidratos	Mateus <i>et al.</i> (2017) Yona <i>et al.</i> (2014) Moheby (2008) Bui <i>et al.</i> (2015)
1051	C-O-C alongamento simétrico	Éteres cíclicos e carboidratos	Mateus <i>et al.</i> (2017) Grilc <i>et al.</i> (2014)
1037 1042	C-H deformação aromática no plano	Partes guaiacílicas (da lenhina) partes fenólicas	Mateus <i>et al.</i> (2017) Xiao <i>et al.</i> (2001)
905 903	(1→4) ligação C-O e C-C alongamento	Celulose, ligações glicosídicas	Mateus <i>et al.</i> (2017) Sekkal <i>et al.</i> (1995) Xiao <i>et al.</i> (2001)
894 897 892	C- H flexão	Carboidratos, celulose	Mateus <i>et al.</i> (2017) Yona <i>et al.</i> (2014) Moheby (2008)

#### 4.4. Conclusões

1. Os valores determinados para o índice OH, para o número de acidez e para a viscosidade do polioliol resultante da otimização da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*, são semelhantes aos encontrados noutros estudos, para outros tipos de madeira liquefeita. Não se conhecem valores publicados para estes parâmetros referentes à liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*.
2. O índice OH determinado para o polioliol resultante da liquefação, da otimização da liquefação, de ramos de *Eucalyptus globulus* é adequado à produção de espumas de poliuretano.
3. Da análise dos FTIRs para as melhores condições de liquefação, quer de ramos (RE\_009) quer de casca (CE\_001) pode afirmar-se que as condições ótimas de liquefação permitiram decompor todos os compostos estruturais.

## Capítulo V – Síntese de espumas de PU

### 5.1. Introdução

Os primeiros poliuretanos (PUs) foram sintetizados pelo professor Otto Bayer em 1937, desde então este material está presente de tal forma no nosso dia-a-dia, desde materiais isolantes, a implantes médicos (Mahmood *et al.* 2016) até aos estofos, dos nossos automóveis (Cinelli *et al.* 2013, Hu *et al.* 2014), que PU é um material ubíquo. Quimicamente, os PUs são copolímeros, contendo blocos de poliésteres ou poliéteres de baixo peso molecular ligados covalentemente, por um ou mais grupos de uretano (-NHCO-O-) (Mahmood *et al.* 2016). Atualmente, a produção de PUs é completamente dependente do petróleo, uma vez que, os dois principais reagentes necessários à produção de PUs, o polioliol e o isocianato, derivam deste combustível fóssil (Gama *et al.* 2015, Hu *et al.* 2012). A escassez de petróleo, bem como o elevado preço desta matéria-prima motivou a procura de materiais renováveis, neste contexto assume cada vez mais importância a liquefação de biomassa, com vista à obtenção, de um biopolioliol necessário à produção de espumas de PU, que substitua os polióis tradicionais de origem petrolífera.

Neste capítulo V, “Síntese de espumas de PU”, os objetivos são:

1. Produzir espumas de PU a partir dos licores obtidos da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*.
2. Estudar a influência da massa dos reagentes (isocianato, catalisador, agente de expansão e surfactante) nas propriedades (densidade, módulo de compressão e resistência à compressão) das espumas de PU produzidas.
3. Analisar e comparar as propriedades das espumas de PU obtidas a partir do licor, em que as condições de liquefação (tempo, temperatura) foram otimizadas, com as propriedades de espumas de PU feitas a partir de licores noutras condições.

### 5.1.1. Breve referência à importância dos PUs e à evolução histórica da química dos PUs

Os PUs são polímeros muito versáteis, com inúmeras aplicações. A principal aplicação é a indústria do mobiliário, seguida da indústria automível (Cinelli *et al.* 2013). Num automóvel os PUs estão presentes nos para-choques, nos assentos e estofos. Na construção civil, os PUs são usados nos isolamentos acústicos e térmicos (Cinelli *et al.* 2013, Hu *et al.* 2014).

Apesar da química do poliuretano (resumida na Tabela 5.1) datar de 1849 quando Wurtz e Hofmann realizaram pela primeira vez a reação entre um isocianato e um composto com grupo hidroxilo (Naceur, 2016, p. 18), os primeiros PUs foram produzidos em 1937 pelo professor alemão Otto Bayer, quando descobriu a reação entre os diisocianatos e os glicóis (compostos com dois grupos OH ligados a átomos de carbono separados). Foi num clima de preparação para a segunda Guerra Mundial que na Alemanha se desenvolveram os primeiros poliuretanos com o objetivo de encontrar polímeros substitutos da borracha látex usada nos pneus de automóveis e camiões (Thomson, 2005, p. 49).

**Tabela 5.1** - Evolução histórica da química dos poliuretanos.

Ano	Acontecimento
1849	Wurtz e Hofmann comunicaram a realização pela primeira vez da reação entre um isocianato e um composto com grupo hidroxilo (-OH).
1937	Descoberta da reação de poliadição dos diisocianatos com glicóis pelo Professor Otto Bayer.
1950	Du Pont e a Monsanto iniciaram a produção comercial de diisocianatos, nomeadamente, dos diisocianatos aromáticos, TDI (Tolueno diisocianato) e MDI (Difenilmetano diisocianato)
1952	Foi anunciada a instalação da primeira fábrica de espuma flexível na Alemanha. O sucesso comercial de várias aplicações de poliuretanos na Alemanha despertou um grande interesse nos Estados Unidos da América.
1953	Du Pont anunciou a comercialização de um poliuretano espumado baseado em pré-polímero.
1957	Du Pont, Mobay e National Aniline produziam diisocianatos nos Estados Unidos, com uma capacidade anual conjunta, de aproximadamente 35 000 toneladas.
1958	As empresas Dow Chemical Company, Union Carbide Corporation e Wyandotte Chemical Company viabilizaram o desenvolvimento da indústria de poliuretanos através da introdução dos polióis de poliéter. Antes desta data as espumas eram fabricadas com base em polióis de poliéster.

**Tabela 5.1-** Evolução histórica da química dos poliuretanos. (cont.)

Ano	Acontecimento
1960	É introduzida a técnica “One Shot” com polióis de poliéter, que dispensa o uso de pré-polímeros. Até esta data, os sistemas de fabrico de espumas à base de polióis de poliéter usam o processo de pré-polímero, que consiste, numa primeira etapa, na reação entre o poliéter e o diisocianato.
1970	A empresa Union Carbide fez a introdução pioneira dos polióis copoliméricos, contendo estireno e acrilonitrila.
Após 1987	Inicia-se a reciclagem dos produtos a base de poliuretano começa o desenvolvimento de novos métodos para a indústria de poliuretano com preocupações ambientais. Devido ao Protocolo de Montreal 1987, dá-se a diminuição dos CFCs (clorofluorcarbonetos) como agentes de expansão.

(Adaptado do Guia Técnico de Sistemas de Poliuretano, p.5).

Durante a segunda Guerra Mundial a pesquisa em produção de espumas de PU continuou. Até finais da década de 1950, as espumas de PU eram produzidas com base em polióis de poliéster, após esta data, dá-se a introdução de polióis de poliéter. Esta alteração trouxe grandes melhorias nas espumas produzidas nomeadamente em termos de conforto, durabilidade e resistência à hidrólise (Thomson, 2005, p.50). E os progressos na produção de PU continuaram, com o desenvolvimento de catalisadores e surfactantes e hoje o PU pode assumir várias formas: espumas (rígidas ou flexíveis); elastómeros, adesivos, selantes, tintas e revestimentos (Bolsoni, 2008). Atualmente, as espumas representam um dos produtos comerciais mais importantes de PU, muito devido às suas propriedades (Tabela 5.2) (Mahmood *et al.* 2016).

**Tabela 5.2-** Propriedades das espumas comerciais rígidas de PU (Adaptado de Mahmood *et al.* 2016).

Propriedade [unidades]	Valor médio
Densidade geral aparente [ $\text{kg/m}^3$ ]	42
Módulo de Young [kPa]	124-152
Resistência à compressão (10% deformação) [kPa]	200
Condutividade térmica [W/mK]	0,0233
Absorção de água (% em volume)	0,20

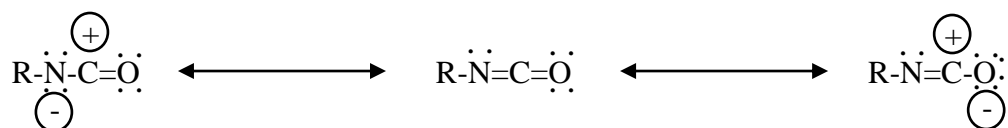
### 5.1.2. Reagentes utilizados na síntese de espumas de PU

A formação de uma espuma de poliuretano PU envolve vários reagentes: um isocianato, um polioliol, um agente de expansão, um catalisador e um surfactante. Cada um destes reagentes tem a sua especificidade e função, nas diversas reações químicas que ocorrem durante a formação da espuma.

#### 5.1.2.1. Isocianatos

Os isocianatos são compostos que genericamente se podem representar por  $R(N=C=O)_n$ . Nesta representação, R pode ser um grupo aromático, alifático ou cíclico e “n” é a funcionalidade do isocianato, e pode assumir, no mínimo, o valor de 2, no caso de um diisocianato e no máximo, o valor de 4, para um poliisocianato (Seo *et al.* 2002)

Estruturalmente, os isocianatos não podem ser descritos por uma única fórmula de estrutura de Lewis, isto porque têm elétrons deslocalizados, esta deslocalização eletrónica faz com que seja um híbrido de ressonância, pelo que é necessário o conjunto das três fórmulas de estrutura de Lewis (Figura 5.1) para os representar.



**Figura 5.1-** Estruturas de ressonância do isocianato (Matos, 2010; Thomson, 2005, p. 37).

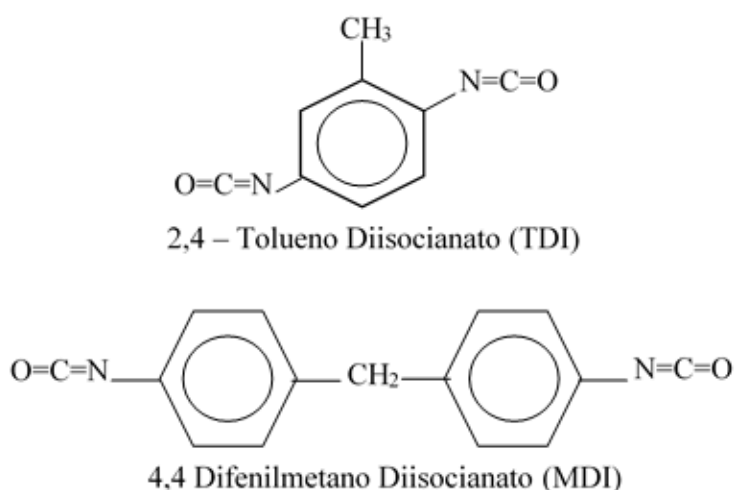
Como se observa na Figura 5.1 a forte densidade eletrónica existente no átomo de azoto e, também, no átomo de oxigénio, faz com que sejam inúmeras as reações em que o isocianato pode participar, nomeadamente, o isocianato reage com aminas, álcoois e ácidos carboxílicos. A Tabela 5.3 resume as velocidades relativas de algumas reações dos isocianatos com estas famílias de compostos orgânicos.

**Tabela 5.3-** Velocidade relativa de algumas reações típicas dos isocianatos (adaptado de Soares, 2012; Thomson 2005, p. 37).

Composto com hidrogénio ativo	Velocidade relativa
Amina alifática primária	100 000
Amina alifática secundária	20 000 – 50 000
Amina aromática primária	200 – 300
Água	100
Álcool primário	100
Álcool secundário	30
Ácido carboxílico	40

Os isocianatos aromáticos mais vulgarmente utilizados, para a produção de espumas rígidas de PU são o TDI (diisocianato de tolueno) e o MDI polimérico (diisocianato de difenilmetano) (Mahmood *et al.* 2016).

Na Figura 5.2 estão representadas as fórmulas da estrutura do TDI e do MDI puro, e algumas das propriedades destes isocianatos estão referidas na Tabela 5.4.



**Figura 5.2** - Isocianatos aromáticos comercialmente mais usados, o TDI e o MDI (adaptado de Thomson 2005, p. 37).

**Tabela 5.4** - Propriedades dos isocianatos aromáticos comercialmente mais usados (TDI e MDI) (adaptado de Thomson 2005, p. 38).

Designação	Fórmula Molecular	Massa molecular relativa	Ponto de fusão (°C)
2,4 Tolueno diisocianato (TDI)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	174,2	21,8
4,4 Difenilmetano diisocianato (MDI)	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	250,3	39,5

Quando se produz uma espuma de PU, combinam-se grupos de diisocianato com grupos hidroxilo, de um diol ou polioliol, a relação entre as quantidades de isocianato e a quantidade de polioliol determina as propriedades da espuma de PU. De modo geral o grupo de diisocianato confere rigidez à espuma enquanto o grupo diol confere plasticidade à espuma (Thomson 2005, p. 38).

No presente trabalho utilizou-se o MDI (MDI M229 Voranate). É de referir que a funcionalidade média deste isocianato é 2,7 e o conteúdo em grupos NCO é 31,1 % (percentagem em peso de grupos livres de isocianato) (Mahmood *et al.* 2016, Gama *et al.* 2014).

#### **5.1.2.2. Polióis**

Polioliol é designação genérica que abrange um vasto número de compostos com vários grupos hidroxilo (-OH) nas extremidades da cadeia. As duas principais famílias de polióis que tradicionalmente se usam no fabrico de espumas de PU são os polióis de poliéter e os polióis de poliéster. Os primeiros são polímeros que contêm um grupo funcional éter (-C-O-C-) e os segundos têm a unidade repetitiva éster (-COO-) (Fernandes, 2008). Quanto aos polióis de poliéster utilizam-se os alifáticos para o fabrico de espumas flexíveis de PU e os polióis de poliéster aromáticos para o fabrico de espumas rígidas de PU, pois a estrutura aromática confere rigidez à espuma (Mahmood *et al.* 2016).

Tradicionalmente, a produção de PUs é completamente dependente do petróleo, uma vez que, os dois principais reagentes necessários à produção de PUs, o polioliol e o isocianato, derivam deste combustível fóssil (Gama *et al.* 2015, Hu *et al.* 2012). O preço elevado dos produtos petrolíferos, bem como a sua escassez motivam a procura de polióis de materiais renováveis. Neste contexto ganham importância os estudos que levam ao fabrico de espumas rígidas de PU a partir de polióis obtidos a partir de liquefação de biomassa, tal como cortiça (Gama *et al.* 2014), grãos de café (Soares *et al.* 2014), palha de soja (Hu *et al.* 2012), óleo de casca de arroz (Ribeiro da Silva *et al.* 2013) entre outros (Tabela 5.5).

O número de grupos hidroxilo (-OH) existente nos polióis, quer sejam nos polióis tradicionais, obtidos do petróleo, quer sejam dos polióis obtidos da liquefação da biomassa é determinante no fabrico de espumas rígidas de PU, estudos recomendam se utilizem aqueles em que índice OH assume valores entre 200 a 800 mg KOH/g (Mahmood *et al.* 2016).

Neste trabalho utilizam-se vários polióis resultantes da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*.

### **5.1.2.3. Catalisadores**

Os catalisadores mais utilizados no fabrico de espumas de PU são as aminas terciárias, os compostos organometálicos e também, os catalisadores específicos. Na categoria das aminas terciárias destacam-se: o trietilamina, o trietilenamina (Fernandes, 2008) e o dimetilciclo-hexilamina, (Mahmood *et al.* 2016). Na categoria do organometálicos (de estanho, bismuto, ferro, mercúrio e cobalto) é comum o uso de catalisadores à base de estanho ou de bismuto nomeadamente o dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) (Fernandes, 2008) e o octanoato de bismuto (Mahmood *et al.* 2016). Pensa-se que os catalisadores, aminas terciárias atuam na reação do isocianato com a água enquanto, que os catalisadores, organometálicos promovem a reação do isocianato com o polioliol (Seo *et al.* 2002). Quanto a catalisadores específicos destaca-se o vulgarmente denominado DABCO ou 4-diazabicyclo [2,2,2] octano, que atua especialmente na reação de formação do uretano (gelificação) (Mahmood *et al.* 2016).

No presente trabalho utilizou-se o catalisador Polycat 34, que é uma amina terciária com densidade 0,84 g/cm<sup>3</sup> (a 25 °C) (Soares *et al.* 2014).

### **5.1.2.4. Agentes de expansão**

Na preparação de espumas de PU utilizam-se também agentes de expansão, são assim chamados porque durante a reação de polimerização, que é exotérmica, vaporizam o que leva à expansão da matriz do polímero (Mahmood *et al.* 2016). São vários os compostos que podem funcionar como agentes de expansão. Na produção de espumas de PU, a partir de cortiça liquefeita (Gama *et al.* 2014) e a partir de grãos de café (Soares *et al.*

2014) usou-se o diclorometano. Outros investigadores, para a produção de espumas de PU, com polioli de óleo de casca de arroz (Ribeiro da Silva *et al.* 2013) utilizaram o etilenoglicol. Esteves *et al.* produziram espumas de PU a partir de cortiça liquefeita usando como agente de expansão, a água. (Esteves *et al.* 2017).

Os agentes de expansão podem ser classificados como agentes de sopro físico, que apenas vaporizam (exemplo: n-pentano) ou agentes de sopro químico, como água, que intervém ativamente na formação de espumas de PU, já que reage com o isocianato formando ácido carbâmico instável que se decompõe em dióxido de carbono (Mahmood *et al.* 2016).

A escolha do agente de expansão não só influencia o tamanho das células como o número de células da espuma, estas variáveis são determinantes nas propriedades nas propriedades mecânicas, e também, na condutividade térmica e na acústica (Soares, 2012).

É também de salientar que a nível industrial, nos anos 60, os CFCs foram amplamente utilizados como agentes de expansão, mas desde o Protocolo de Montreal sobre Substâncias que Destroem a Camada de Ozono (1987) têm sido substituídos, por agentes de expansão à base de hidrocarbonetos (pentano, ciclo-pentano e mistura destes) (Revista Mundo PU, Abril 2016; Seo *et al.* 2009). No presente trabalho usou-se a água como agente de expansão na produção de espumas de PU. É de referir que este é o agente de expansão mais utilizado (Mahmood *et al.* 2016).

#### **5.1.2.5. Surfactantes**

No processo de formação de espumas de PU o surfactante tem várias funções entre as quais: emulsionar os componentes líquidos, estabilizar a estrutura celular, regular o tamanho das células e evitar o colapso das células (Mahmood *et al.* 2016). Os surfactantes mais comuns na formação de espumas de PU são tensoativos de silício.

No presente trabalho testou-se o uso do Tegostab B8404 e do Dabco DC3043 quer sozinhos quer misturados, pois estes tensoativos foram utilizados com sucesso em vários estudos recentes de produção de espumas de PU a partir de biomassa liquefeita.

(Gama *et al.* 2014, Gama *et al.* 2015). O Tegostab B8404 é um poliéter modificado polissiloxano com uma densidade de 1,045-1,065 g / cm<sup>3</sup>, (a 25 °C), e do Dabco DC3043 é um copolímero de glicol com uma densidade de 0,98 g / cm<sup>3</sup> (a 21 °C) (Gama *et al.* 2014, Gama *et al.* 2015).

### 5.1.3. Determinação do índice $R_{NCO/OH}$

A relação entre a massa de isocianato e a massa de polioliol,  $R_{NCO/OH}$  tem influência determinante nas propriedades das espumas de PU. Neste contexto Kurimoto *et al.* estudaram a influência deste parâmetro, em espumas de PU produzidas a partir de madeira liquefeita, de seis espécies de árvores (folhosas e resinosas) e ficou demonstrado que as propriedades são bem distintas, consoante  $R_{NCO/OH}$  assume o valor de 1,0 ou o valor 1,2 (Kurimoto *et al.* 2001-a). Uma outra investigação, em que se produziu filmes de PU, a partir de madeira liquefeita concluiu que a densidade, a estrutura e as propriedades térmicas dos filmes dependem de  $R_{NCO/OH}$  (Kurimoto *et al.* 2001-b).

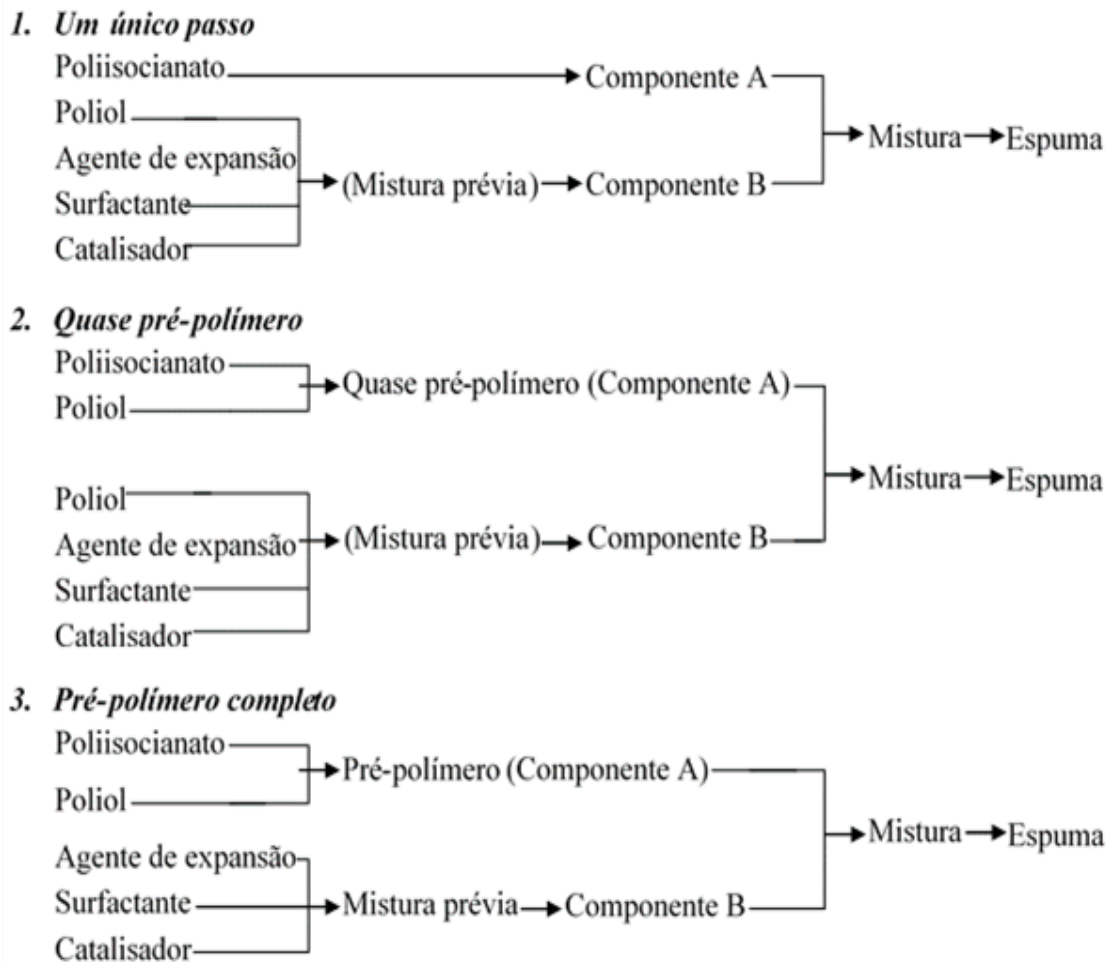
Sendo este parâmetro,  $R_{NCO/OH}$ , definido como a razão entre grupos NCO do isocianato e grupo OH do polioliol, é estimado a partir da Equação 5.1.

$$R_{NCO/OH} = \frac{m_{iso} \times 56,1 \times \%NCO}{m_{poliol} \times 0,042 \times I_{OH}} \quad (5.1)$$

Onde:  $m_{iso}$  representa a massa de isocianato (g); **56,1** representa a massa molar do KOH (mg mmol<sup>-1</sup>); **%NCO** é 31,1%, é percentagem em peso de grupos livres de isocianato do MDI M229 Voranate;  $m_{poliol}$  representa a massa de polioliol (g); **0,042** é a massa molar do grupo NCO (g mmol<sup>-1</sup>).  $I_{OH}$  representa o índice OH do polioliol (Tabela 4.4 do Capítulo IV).

### 5.1.4. Métodos de preparação de espumas

Existem basicamente três métodos de preparação de espumas: *um único passo, quase pré-polímero e pré-polímero completo*, conforme esquematizado na Figura 5.3.



**Figura 5.3-** Métodos de preparação de espumas (Vale, 2015).

A principal diferença entre os vários métodos, é “quando” e “como” é misturado o polioli e o poliisocianato. Neste trabalho usou-se o Método *Um único passo*.

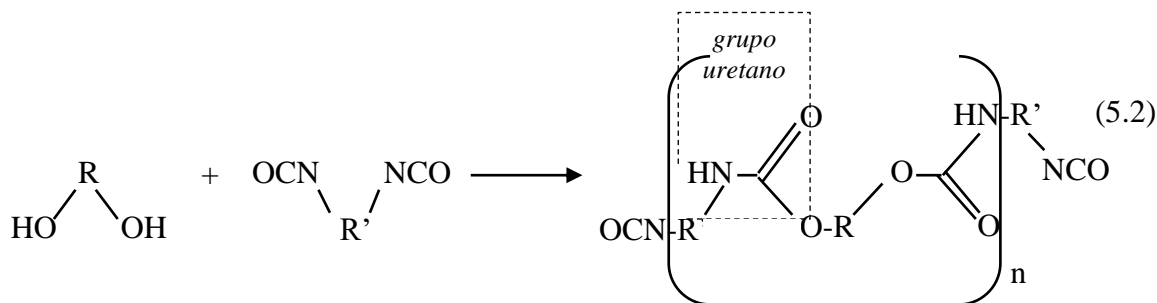
### 5.1.5. Reações que ocorrem na síntese de espumas de PU

São várias as reações de formação de espumas de PU. Estas reações podem ser subdivididas em dois grupos, reações de polimerização (reação primária e secundária) e a reações de expansão (reação primária e secundária). A seguir apresentam-se e descrevem-se estas reações.

### 5.1.5.1. Reações de Polimerização

#### 5.1.5.1.1. Reação primária

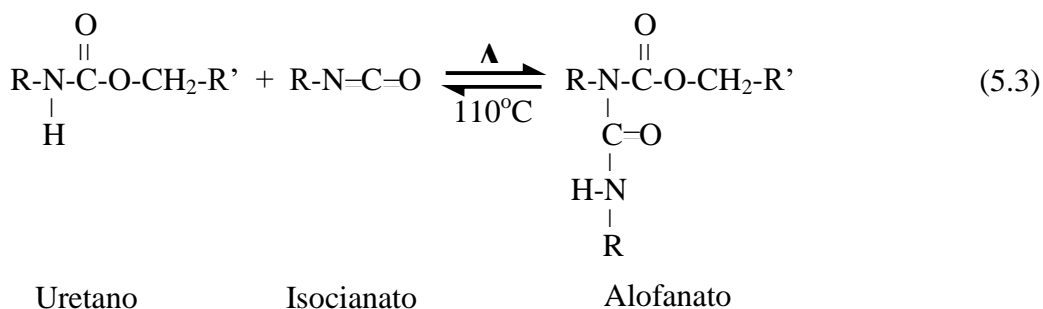
A principal reação é a que ocorre entre o diisocianato (em excesso) e o diol (ou poliol). Trata-se de uma reação de polimerização por condensação, sem eliminação, em que há formação do grupo uretano, Equação 5.2.



Esta reação é de gelificação e envolve a libertação de 100-110 kJ/ mole de uretano formado espuma (Mahmood *et al.* 2016).

#### 5.1.5.1.2. Reação secundária

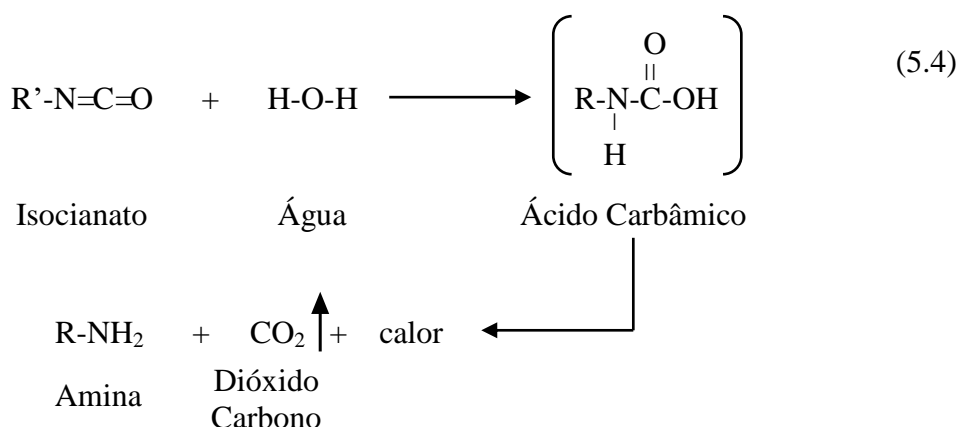
No grupo uretano, o hidrogénio ligado ao átomo de azoto pode reagir com isocianato adicional formando um alofanato, Equação 5.3 Esta reação é favorecida pela temperatura elevada desenvolvida durante o processo de formação da espuma (Mahmood *et al.* 2016).



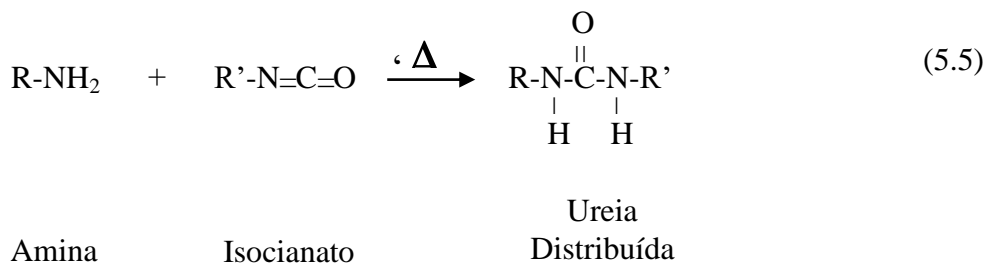
### 5.1.5.2. Reação de expansão

#### 5.1.5.2.1. Reações primárias

A água (agente de sopro químico) reage com o isocianato originando ácido carbâmico. Este ácido carbâmico é instável pelo que se decompõe em amina e dióxido de carbono, Equação 5.4. É a formação de dióxido de carbono que é responsável pela expansão do polímero (Mahmood *et al.* 2016).



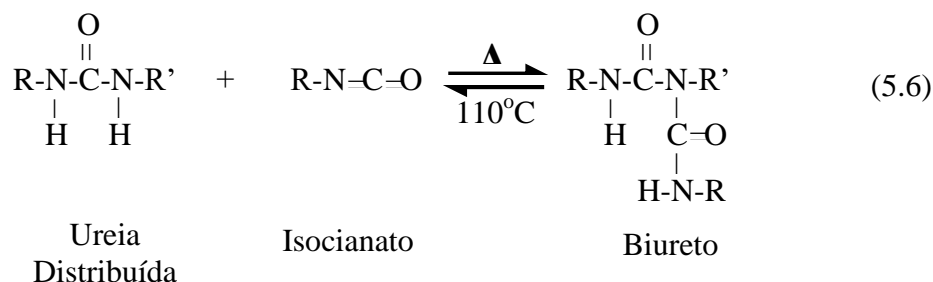
As aminas (primárias ou secundárias) também reagem com o isocianato adicional formando ureia distribuída, Equação 5.5.



O calor total libertado nesta reação e na do isocianato com a água é aproximadamente 196 KJ por mole de água (Mahmood *et al.* 2016).

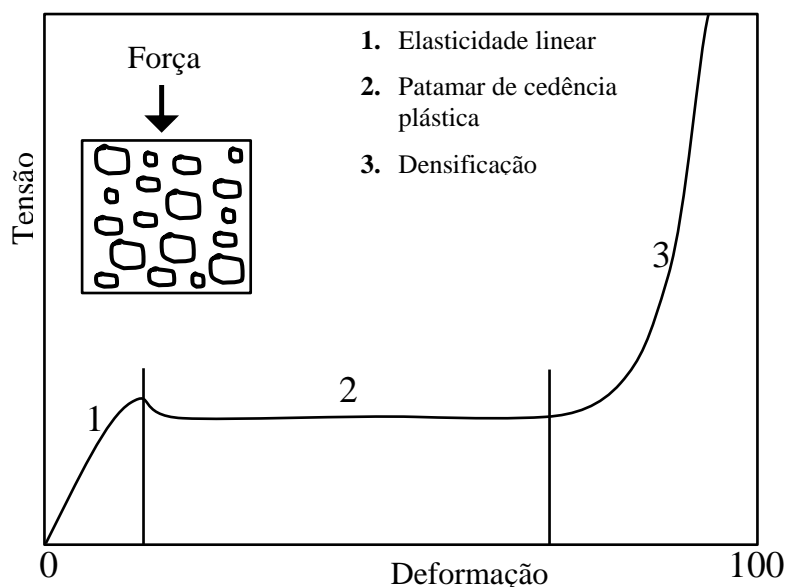
#### 5.1.5.2.2. Reação secundária

Por fim, a ureia distribuída pode reagir com o isocianato adicional formando uma ligação Biuret, Equação 5.6. (Mahmood *et al.* 2016).



### 5.1.6. Comportamento das espumas de PU quando sujeitas a tensão

As curvas teóricas características da tensão *versus* deformação, para as espumas apresentam três regiões distintas (Figura 5.4): a primeira representa a elasticidade linear do material, nesta região a deformação é diretamente proporcional à força, sendo que o declive da reta é chamado de Módulo de Young, nesta zona do gráfico, as paredes celulares dobram, por ação da força aplicada, corresponde à resposta elástica do material (Gama *et al.* 2014; Correia, 2012; Kutnar and Sernek, 2007); a segunda representa a cedência plástica, nesta zona a espuma continua a deformar a uma tensão quase constante, devido ao colapso das células (Gama *et al.* 2014; Correia, 2012; Kutnar and Sernek, 2007) e a terceira representa a densificação do material, nesta zona dá-se o endurecimento da espuma até à rutura final. (Gama *et al.* 2014; Correia, 2012; Kutnar and Sernek, 2007).



**Figura 5.4** - Curva característica tensão vs. deformação de uma espuma (adaptado de Kutnar and Sernek 2007).

A análise da Figura 5.4 permite a determinação do módulo de compressão e da resistência à compressão, propriedades mecânicas importantes na avaliação das espumas de PU produzidas.

### **5.1.7. Revisão de conhecimentos**

#### **5.1.7.1. Biomassa liquefeita como matéria-prima para síntese de polímeros**

A biomassa tem-se revelado um recurso promissor que pode substituir o petróleo fornecendo as matérias-primas necessárias ao fabrico de polímeros. O maior número de estudos de aplicação da biomassa liquefeita para fabrico de polímeros são, em primeiro lugar, os relativos à produção de resinas fenólicas, seguidos dos de poliuretano e das resinas epóxi (Pan 2011). Tradicionalmente as resinas fenólicas, são sintetizadas a partir do fenol formaldeído, substituir o fenol por biomassa liquefeita parece ser um caminho viável, até porque a lenhina tem uma estrutura, embora mais complexa, semelhante às resinas fenólicas (Pan 2011). Com exceção do caso da produção das resinas fenólicas, a síntese de todos os outros polímeros, a partir da biomassa liquefeita visa tirar partido dos grupos hidroxilo (-OH) existentes nessa biomassa liquefeita (biopoliol) (Pan 2011). A liquefação revela-se assim uma técnica de permite converter a biomassa sólida em líquidos que contêm elevado número de grupos hidroxilo, os biopolióis, estes têm potencial para substituir, com sucesso, os polióis de origem petrolífera na síntese de espumas de PU. O decréscimo das reservas de petróleo e as mudanças climáticas globais tornam urgente recorrer à biomassa como fonte de matérias-primas necessárias ao fabrico de polímeros (Zou *et al.* 2012).

#### **5.1.7.2. Estudos de espumas de PU obtidas a partir de biomassa liquefeita**

Nos últimos anos tem-se produzido espumas de PU a partir de vários tipos de biomassa liquefeita: farinha de milho (Wang *et al.* 2008), cortiça (Gama *et al.* 2014, Esteves *et al.* 2017), bagaço de cana-de açúcar (Hakim *et al.* 2011), madeira (Ertas *et al.* 2014), grãos de café (Soares *et al.* 2014), palha de soja (Hu *et al.* 2012), palha de trigo (Chen and Lu 2009), casca de *Pseudotsuga menziesii* e casca de *Quercus cerris* (Cruz-Lopes *et al.* 2016). A Tabela 5.5 resume não só alguns destes estudos, como também as

propriedades físicas das respectivas espumas de PU e evidencia que muitas destas espumas têm propriedades semelhantes às das espumas comerciais PU.

**Tabela 5.5-** Alguns estudos e propriedades de espumas de PU obtidas da a partir de biomassa liquefeita.

Referência	Ano	Matéria-prima para o fabrico de espumas de PU	Densidade (kg/ m <sup>3</sup> )	Módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)
Hakim <i>et al.</i>	2011	Bagaço de cana-de-açúcar liquefeito	30,01 - 44,56	---	50,3 - 79,89
Hu <i>et al.</i>	2012	Palha de soja liquefeita	33 - 37	---	148 - 227
Ertas <i>et al.</i>	2014	Eucalipto liquefeito	39,1 - 52,6	.----	252
Ertas <i>et al.</i>	2014	Pinheiro liquefeito	19,3 - 31,8	----	152
Gama <i>et al.</i>	2014	Cortiça liquefeita	57,4 - 78,7	182,6 - 475,0	7,7 - 34,6
Gama <i>et al.</i>	2015	Grãos de café liquefeito	80,1 - 119,5	73,2 - 88,6	2,5 - 7,3
Cruz-Lopes <i>et al.</i>	2016	Casca de <i>Pseudotsuga menziesii</i> e de <i>Quercus cerris</i> liquefeita	36,20 - 82,99	103,45 - 499,43	2,17 - 32,68
Esteves <i>et al.</i>	2017	Cortiça de <i>Quercus suber</i> liquefeita,	20 - 36	150 - 310	13 - 29

Neste trabalho utilizam-se vários polióis resultantes da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*, para a síntese de espumas de PU e avaliaram-se as propriedades físicas das espumas obtidas, com diversas massas de reagentes, com vista a determinar quais as quantidades que produzem espumas com melhores propriedades.

## 5.2. Materiais e métodos

### 5.2.1. Preparação das espumas

Para a produção de espumas de PU utilizaram-se os biopolióis e os reagentes assinalados na Tabela 5.6 e na Figura 5.5. Estes biopolióis antes de serem usados na

síntese de espumas foram evaporados, numa primeira fase, num evaporador rotativo, para remoção do metanol e depois, numa estufa, a 105 °C, para eliminação da água. Após esta operação, cada licor foi previamente, neutralizado com uma solução aquosa de NaOH de concentração 0,484 mol dm<sup>-3</sup> antes de ser utilizado na produção de espumas.

**Tabela 5.6-** Reagentes utilizados para a produção de espumas de PU.

<b>Poliol</b>	Licores resultantes da liquefação de ramos <i>Eucalyptus globulus</i> : RE_019; RE_009; RE_020; RE_010; RE_011R; RE_016; RE_014R; RE_015
<b>Isocianato</b>	MDI M229 Voranate
<b>Catalisador</b>	Polycat 34
<b>Agente de expansão</b>	Água destilada
<b>Surfactantes</b>	Tegostab B8404 Dabco DC3043 Mistura Tegostab B8404 e Dabco DC3043 (70/30) (W/W)



**Figura 5.5-** Reagentes utilizados na síntese de espumas PU.

Na síntese de espumas de PU, cada polioli, da Tabela 5.6, foi misturado, num copo de polipropileno, com o catalisador (Polycat 34), com o agente de expansão e com um surfactante. Esta mistura foi agitada durante cerca de 30 s a 750 rpm, num misturador IKA Ost Basic (Figura 5.6), seguidamente foi adicionado o isocianato polimérico (MDI M229 Voranate). Após a adição do isocianato, a mistura foi novamente agitada, por alguns segundos a 750 rpm, até a reação química começar. Este procedimento foi repetido para a preparação de todas as espumas de PU.



**Figura 5.6-** Misturador IKA Ost Basic.

Com objetivo de avaliar qual a quantidade mínima de poliols necessário à síntese de espumas e determinar qual o surfactante mais indicado, se o Tegostab B8404, se o Dabco DG3043, ou se uma mistura destes, fez-se um estudo prévio, com o licor RE\_019 (Tabela 5.7), semelhante aos estudos efetuados por Gama *et al.* (Gama *et al.* 2015; Gama *et al.* 2014). Este licor RE\_019 resultou da liquefação a 180 °C e 60 min.

**Tabela 5.7-** Estudo da influência da massa e do tipo de surfactante na produção de PU a partir do licor RE\_019 (180 °C e 60 min).

Fator em estudo	Surfactantes		Isocianato (g)	Catalisador (g)	Agente de expansão (g)	Códigos das espumas
	Tegostab (g)	DG3043 (g)				
Massa e tipo de surfactante	0,13	0,04				E9
	0,14	0,06				E10
	0	0,17	7,00	0,40	0,03/0,04	E11
	0	0,26				E12
	0,26	0				E13

Após este estudo prévio analisou-se a influência da alteração da massa de cada reagente nas propriedades (densidade, módulo de compressão e resistência à compressão) das espumas de PU produzidas. Neste contexto foram realizados dois estudos, um, com o licor RE\_009 e um outro, com licor RE\_020. Convém realçar que estes licores foram obtidos nas mesmas condições de temperatura ( $T=180\text{ °C}$ ) e de tempo de liquefação ( $\Delta t= 120\text{ min}$ ). A diferença entre estes dois licores reside na relação dos solventes usados na liquefação, para o licor RE\_009 usou-se a relação de glicerol: etilenoglicol, 1:1, (em volume) enquanto que no caso do licor RE\_020 esta relação foi 1:9, (conforme Tabela 3.2, do Capítulo III).

Por fim, e com o objetivo de comparar espumas obtidas de licores com diferentes condições de liquefação (tempo e temperatura) foram utilizados os licores da Tabela 5.8 e aplicadas as condições já otimizadas no estudo feito com o licor (RE\_009).

**Tabela 5.8** – Massas de reagentes utilizadas na produção de espumas e condições de liquefação.

Isocianato (g)	Catalisador (g)	Agente de expansão (g)	Surfactante (g)	Códigos das espumas	Código do licor	Condições de liquefação
7,00	0,30	~ 0,03	~ 0,14	E36, E42	RE_010	T=180 °C Δt =60 min
				E38, E43	RE_011R	T=180 °C Δt =30 min
				E40	RE_016	T=180 °C Δt =15 min
				E39	RE_014R	T=160 °C Δt =60 min
				E41	RE_015	T=140 °C Δt =60 min

Na Tabela 5.9 apresentam-se as massas dos reagentes (isocianato, catalisador, agente de expansão e surfactante) utilizados nestes dois estudos. Para cada condição da tabela foram feitas duas amostras.

**Tabela 5.9** - Estudo da influência da massa de cada reagente na produção de espumas de PU a partir dos licores RE\_009 e RE\_020.

Fator em estudo	Isocianato (g)	Catalisador (g)	Agente de expansão (g)	Surfactante (g)
Massa de isocianato	3,00	0,30	0,03	0,14
	7,00			
	14,00			
	14,00 <sup>a</sup>			
Massa de surfactante	7,00	0,30	0,03	0,05
				0,20
Massa de catalisador	7,00	0,10	0,03	0,14
		0,20		
		0,60		
Massa de agente de expansão	7,00	0,30	0,01	0,14
			0,07	
			0,09	
			0,10	

a- colocação da tampa.

## 5.2.2. Propriedades físicas e mecânicas

### 5.2.2.1. Densidade

A densidade das espumas de PU foi determinada através do quociente entre a massa e o volume de uma amostra cilíndrica. Para tal, a massa foi medida numa balança digital, ABT 100-5 M da Kern, com uma incerteza de  $\pm 0,0001$  g e as dimensões lineares da amostra foram avaliadas com um paquímetro digital, Mitutoyo Absolute CD-15DCX, com uma incerteza de  $\pm 0,01$  mm.

### 5.2.2.2. Ensaio Mecânicos

A determinação das propriedades mecânicas foi realizada na máquina universal Servosis ME-405/5 (Figura 5.7) segundo a norma ISO 844:2007. Nesta máquina, foi colocada uma rodela, de cada uma das espumas de PU que assim foi sujeita a tensão crescente. Para cada espuma foram feitas duas ou mais réplicas. O computador associado a esta máquina recolheu, para cada ensaio, um ficheiro de 1028 pares de valores tensão *versus* deformação, com os quais se elaborou para cada ensaio o respetivo gráfico.



**Figura 5.7** - Máquina universal Servosis ME-405/5

Para cada gráfico determinou-se o módulo de compressão (Equação 5.7) e a resistência à compressão (Equação 5.8), quando o provete se encontra sujeito a 10% de deformação.

$$\text{Módulo de compressão} = \frac{\text{declive} \times \text{altura}}{\text{área}} \times 9,8 \times 1000 \quad (\text{kPa}) \quad (5.7)$$

em que:

*declive* é a inclinação da reta, da zona linear do gráfico força vs. deformação;

*altura* é a média da altura do provete cilíndrico;

*área* é a área da base do provete cilíndrico.

$$\text{Resistência à compressão} = \frac{F_{10}}{\text{área}} \times 9,8 \times 1000 \quad (\text{kPa}) \quad (5.8)$$

em que:

*F10* é a força lida no gráfico força vs. deformação, para 10% da altura do provete;

*área* é a área da base do provete cilíndrico.

### **5.3. Resultados e discussão**

#### **5.3.1. Estudo prévio**

O estudo prévio realizado com o licor cujas condições de liquefação foram T= 180 °C e 60 min (RE\_019,) permitiu concluir que a massa mínima de poliols necessária, para a produção de uma espuma de PU, é aproximadamente de 3 g, o que também se verificou quando se usaram os licores com as condições de liquefação, T= 180 °C e 120 min, relação de glicerol: etilenoglicol, 1:1 (em volume), (RE\_009), e T= 180 °C e 60 min relação de glicerol: etilenoglicol, 1:9 (em volume), (RE\_020). Neste estudo prévio concluiu-se ainda, relativamente ao surfactante, que a síntese de espumas de PU só é possível, com a utilização somente de Tegostab B8404.

#### **5.3.2. Espumas de PU obtidas com os licores cujas condições de liquefação foram T= 180 °C e 120 min, e relação de solventes glicerol: etilenoglicol, foi 1:1, (em volume) (RE\_009) e 1:9, (em volume) (RE\_020)**

##### **5.3.2.1. Estudo da influência da massa de isocianato**

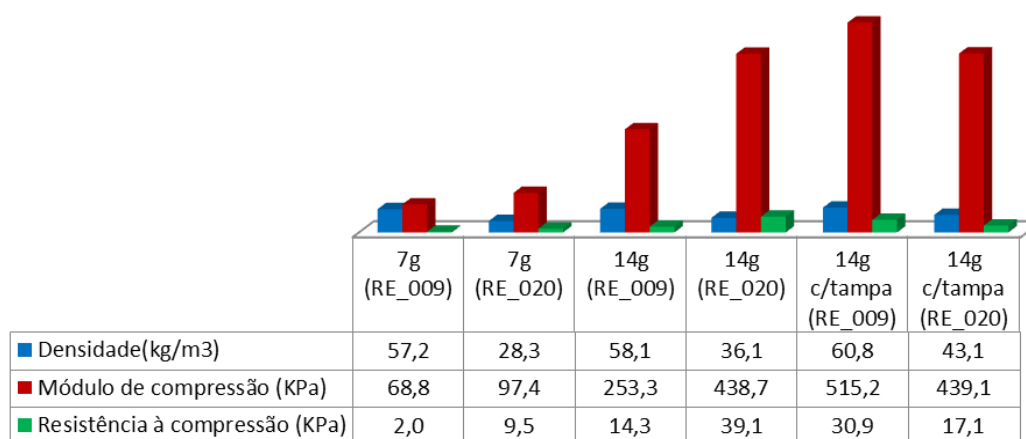
Na Tabela 5.10 são apresentados os resultados do estudo da influência da massa de isocianato nas propriedades das espumas obtidas a partir de dois licores cujas condições de liquefação foram T= 180 °C e 120 min, mas em que a relação dos solventes utilizados na liquefação foi diferente. Num dos licores a relação glicerol: etilenoglicol foi 1:1, (em volume) (RE\_009) e no outro a relação foi 1:9 (em volume) (RE\_020). Na

Figura 5.8 encontram-se representadas para as diferentes massas de isocianato (médias) as propriedades das espumas.

**Tabela 5.10** - Estudo da influência da massa de isocianato nas propriedades das espumas.

Código	Isocianato (g)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)	
R E 0	E14	7,00	56,6	71,8	1,7
	E15	7,00	57,8	65,8	2,3
0 9	E18	14,00	58,1	253,3	14,3
	E20	14,00 c/tampa	56,9	728,5	45,8
R E 0 2 0	E21	14,00 c/tampa	64,7	301,8	16,0
	E44	7,00	30,1	82,6	9,2
	E45	7,00	26,5	112,2	9,7
	E46	14,00	35,7	462,8	38,1
	E47	14,00	36,5	414,5	40,0
	E48	14,00 c/tampa	44,8	582,0	17,0
	E49	14,00 c/tampa	41,3	296,2	17,1

A análise da Tabela 5.10 e da Figura 5.8 permite concluir que com o aumento da massa de isocianato, a densidade das espumas aumenta, quer para as obtidas de RE\_009 quer as resultantes de RE\_020. Este aumento foi pouco significativo, no caso das espumas obtidas do licor RE\_009, em que a densidade aumentou de 57,2 para 58,2 kg m<sup>-3</sup>, e mais notório nas do licor RE\_020, em esse incremento foi de 28,3 para 36,1 kg m<sup>-3</sup>. Relativamente ao módulo de compressão e à resistência à compressão, verificou-se que estas propriedades aumentaram significativamente, quando a massa de isocianato passou de 7 g para 14 g, para as espumas feitas a partir dos dois licores.



**Figura 5.8-** Estudo da influência da massa de isocianato nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE\_009 e RE\_020.

Verificou-se que para as espumas de RE\_009, o módulo de compressão e a resistência de compressão, aumentaram de 68,8 para 253,3 kPa, e de 2,0 para 14,3 kPa, respetivamente. Comportamento idêntico se verificou para as espumas de RE\_020, em que se registou que módulo de compressão e a resistência de compressão aumentaram de 97,4 para 438,7 kPa, e de 9,5 para 39,1 kPa, respetivamente. Este aumento das propriedades mecânicas está de acordo com outros estudos, que afirmam que a resistência à compressão e o módulo de compressão são mais elevadas para quantidades de isocianato superiores (Cruz-Lopes *et al.* 2016, Kurimoto *et al.* 2001-a). Aliás, num destes estudos demonstrou-se que as propriedades mecânicas das PU assumiam valores maiores quanto maior o índice  $R_{NCO/OH}$ , para seis espécies (três folhosas e três resinosas) de madeira liquefeita (Kurimoto *et al.* 2001-a). Há no entanto, que referir que existem estudos que apontam para o facto do aumento do isocianato conduzir a um aumento da densidade, mas em que foi registado, que esta relação não é linear, verificando-se que a partir de um certo valor da massa de isocianato, a densidade passou a diminuir. (Hakim *et al.* 2011, Yan *et al.* 2008). Estes estudos referem que a diminuição da densidade se deve ao facto de o isocianato, quando em excesso, reagir com grupos uretano e ureia, formando alofanato e biureto o que se traduz na formação de adicionais redes tridimensionais e ligações de por ponte hidrogénio, nas cadeias moleculares da espuma (Hakim *et al.* 2011, Yan *et al.* 2008). No presente trabalho foram testados apenas três valores de massa de isocianato (3, 7 e 14 g) e um dos valores foi excluído (3 g), por não ser adequado à formação de espumas de PU, assim não foi possível verificar se a densidade, a partir de um certo máximo de massa de isocianato, passaria a diminuir, tendo assim um comportamento semelhante ao dos estudos supracitados. (Hakim *et al.* 2011, Yan *et al.* 2008).

Cabe ainda aqui realçar que a estrutura das espumas de PU é conhecida por ser composta por dois tipos de segmentos, o segmento rígido e o segmento macio, os grupos uretano (-NH-CO-O) e ureia (-NH-CO-NH) pertencem ao segmento rígido. (Yan *et al.* 2008). Por este motivo é importante o cálculo do índice  $R_{NCO/OH}$ , no Anexo F, estão registados os valores deste índice para todas as espumas de PU feitas de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, salienta-se a utilização de 7 g ou de 14 g de isocianato corresponde a índices  $R_{NCO/OH}$  próximos, do valor 1 ou do valor 2, respetivamente. Regista-se ainda que a colocação da tampa no copo de polipropileno, no momento da formação da espuma e a utilização de 14 g de isocianato teve como consequência um

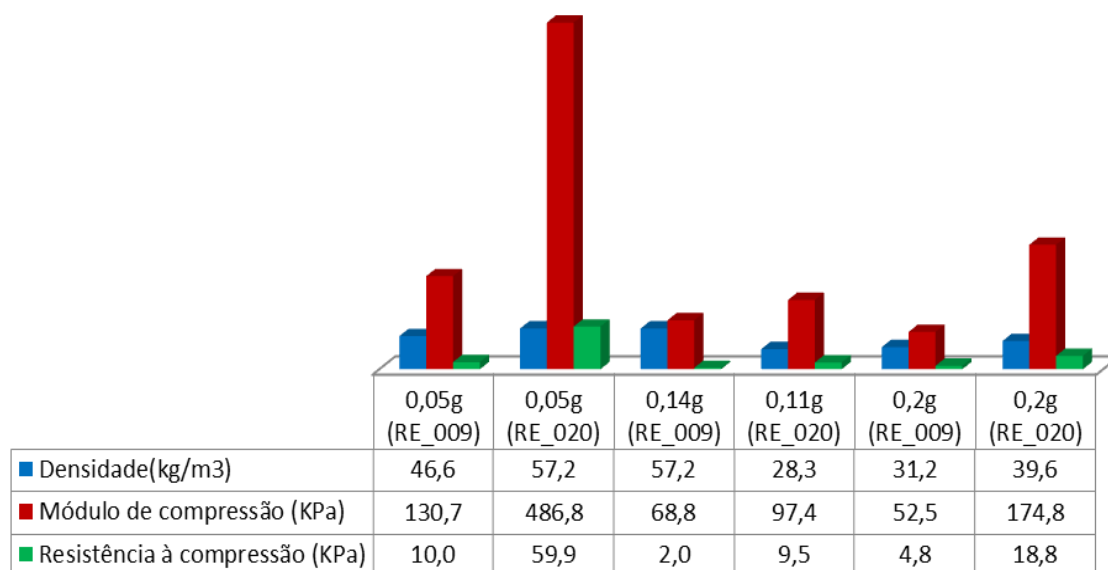
aumento da densidade das espumas de RE\_009 e de RE\_020, mas o comportamento nas restantes propriedades não foi idêntico nas espumas dos dois licores (Figura 5.17 a) e b), do Anexo C). As Figuras 5.14, 5.15, 5.16, do Anexo C, mostram os ensaios realizados com as diferentes massas de isocianato (3 g, 7 g e 14 g).

### 5.3.2.2. Estudo da influência da massa de surfactante

Na Tabela 5.11 são apresentados os resultados do estudo da influência da massa de surfactante nas propriedades das espumas, obtidas a partir dos licores RE\_009 e RE\_020. Na Figura 5.9 encontram-se representadas para as diferentes massas de surfactante (médias), as propriedades das espumas.

**Tabela 5.11** - Estudo da influência da massa de surfactante nas propriedades das espumas.

Código	Surfactante (g)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)	
<b>R</b> <b>E</b> <b>0</b> <b>0</b> <b>9</b>	E22	0,05	55,0	82,8	8,0
	E23	0,05	38,1	178,5	12,0
	E14	0,14	56,6	71,8	1,7
	E15	0,14	57,8	65,8	2,3
	E24	0,20	30,1	44,5	4,3
	E25	0,20	32,3	60,5	5,2
<b>R</b> <b>E</b> <b>0</b> <b>2</b> <b>0</b>	E50	0,05	60,2	488,6	61,0
	E51	0,05	54,1	485,0	58,7
	E44	0,11	30,1	82,6	9,2
	E45	0,11	26,5	112,2	9,7
	E52	0,20	41,4	154,0	20,9
	E53	0,20	37,7	195,5	16,7



**Figura 5.9** - Estudo da influência da massa de surfactante nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE\_009 e RE\_020.

O aumento da massa de surfactante teve consequências diferentes, consoante se usou o licor RE\_009 ou o licor RE\_020 na síntese das espumas. Relativamente à densidade, verificou-se que nas espumas de RE\_009, inicialmente se regista um incremento de 46,6 para 57,2 kg m<sup>-3</sup>, mas depois, registou-se um decréscimo para 31,2 kg m<sup>-3</sup>. Já nas espumas do licor RE\_020, registou-se que com o aumento do surfactante, a densidade primeiramente, diminuiu de 57,2 para 28,3 kg m<sup>-3</sup> e depois teve um ligeiro aumento, para 39,6 kg m<sup>-3</sup>. A variação da densidade com a massa de surfactante, registada para as espumas obtidas de RE\_020, parece estar de acordo com o publicado por Lim *et al.* Estes investigadores demonstraram que quando a concentração de surfactante aumenta a densidade da espuma diminui acentuadamente até atingir um mínimo, a partir do qual, o aumento de surfactante faz aumentar ligeiramente a densidade. Segundo estes autores, o aumento da massa de surfactante, diminui o tamanho das células e a tensão superficial e aumenta o número de células fechadas o que tem como consequência, uma diminuição da condutividade térmica e um aumento da resistência à compressão (Lim *et al.* 2008).

Quanto ao efeito que o surfactante teve na resistência à compressão e no módulo de compressão, verificou-se que o aumento de 0,05 g para 0,14 g (ou 0,11g) de surfactante, teve como consequência uma diminuição nas propriedades mecânicas, o que se registou com as espumas dos dois licores. Com RE\_009, o módulo de compressão diminuiu de 130,7 para 68,8 kPa e a resistência à compressão diminuiu de 10,0 para 2,0 kPa, com

RE\_020, o módulo de compressão diminuiu de 486,8 para 97,4 kPa e a resistência à compressão diminuiu de 59,9 para 9,5 kPa. Salienta-se também que das massas de surfactante testadas (0,05 g, 0,14 g/0,11 g e 0,2 g) foi com a menor (0,05 g) que se conseguiram espumas com melhores módulos de compressão e melhores resistências à compressão, quer para o licor RE\_009 quer para o RE\_020. Continuando a aumentar a massa de surfactante de 0,11g (ou 0,14 g) para 0,2 g o comportamento nas espumas dos dois licores não foi idêntico enquanto com o RE\_020, as propriedades mecânicas das espumas aumentaram, passando o módulo de compressão de 97,4 para 174,8 kPa e a resistência à compressão de 9,4 para 18,8 kPa, com o licor RE\_009 só a resistência à compressão aumentou de 2,0 para 4,8 kPa, o módulo de compressão diminuiu de 68,8 para 52,5 kPa. As Figuras 5.18 e 5.19, do Anexo C, mostram as espumas produzidas com as diversas massas de surfactante.

Relativamente ao efeito da massa de surfactante na resistência à compressão os estudos publicados não são unânimes. Uns investigadores afirmam que um incremento na massa de surfactante tem como consequência um aumento da resistência mecânica, devido a diminuição do tamanho das células, porém a partir dum certo valor de massa de surfactante, registaram que a resistência passou a diminuir, isto porque o tamanho das células deixa de diminuir significativamente e se dá o que chamaram de efeito “plastificado” (Seo *et al.* 2002). Também Yan *et al.* estudaram o efeito da massa de surfactante, na resistência à compressão de espumas de PU, obtidas a partir de biomassa liquefeita e provaram esta propriedade exibe um comportamento não linear face ao incremento de surfactante. Estes investigadores representaram a curva da resistência à compressão em função da massa de surfactante utilizada, e registaram que essa curva evidenciou que com o aumento da massa de surfactante, inicialmente a resistência aumenta, até um máximo, depois, regista-se uma diminuição atingindo um mínimo, mas continuando a aumentar a massa de surfactante, a resistência, volta, de novo, a aumentar (Yan *et al.* 2008). Comportamento idêntico ao publicado por estes investigadores, foi verificado quer com as espumas de RE\_009 quer com as de RE\_020, em que se concluiu que 0,05 g de surfactante corresponde ao valor máximo na resistência à compressão, respetivamente 10,0 kPa e 59,9 kPa. Verificou-se para as espumas do licor RE\_020 que com o aumento da massa de surfactante, após se atingir o máximo (59,9 kPa) se regista uma diminuição da resistência à compressão (9,5 kPa), e com a aplicação de 0,2 g de

surfactante, a resistência volta, de novo a aumentar (18,8 kPa) conforme o publicado por Yan *et al.* (Yan *et al.* 2008).

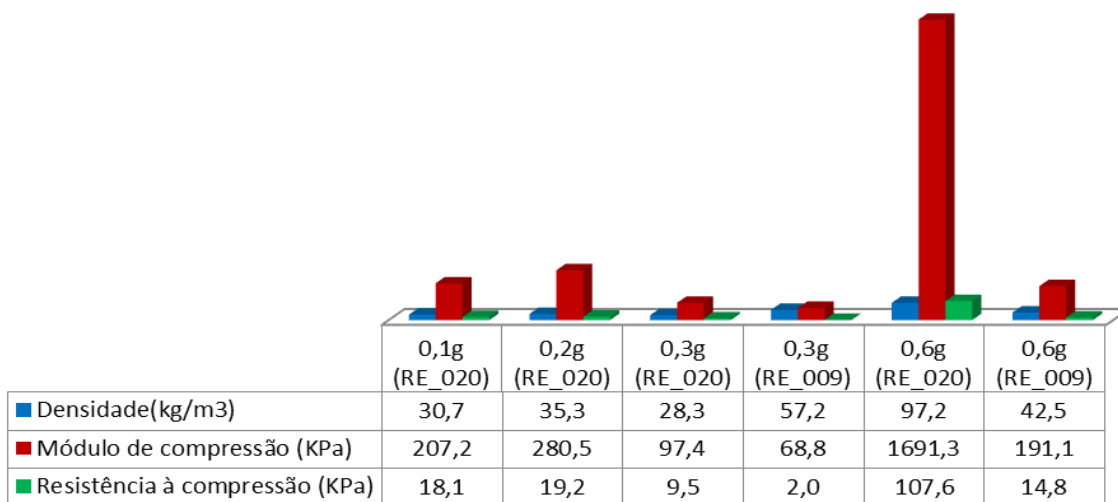
### 5.3.2.3. Estudo da influência massa de catalisador

Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados do estudo da influência da massa de catalisador nas propriedades das espumas, obtidas a partir dos licores RE\_009 e RE\_020. Na Figura 5.10 encontram-se representadas para as diferentes massas de catalisador (médias), as propriedades das espumas.

**Tabela 5.12** - Estudo da influência da massa de catalisador nas propriedades das espumas.

Código	Catalisador (g)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)	
<b>R E 0 0 9</b>	E14	0,30	56,6	71,8	1,7
	E15	0,30	57,8	65,8	2,3
	E26	0,60	39,8	193,0	15,1
	E27	0,60	45,1	189,2	14,4
<b>R E 0 2 0</b>	E58	0,10	29,8	238,0	17,9
	E59	0,10	31,6	176,3	18,3
	E56	0,20	36,8	249,5	21,8
	E57	0,20	33,7	311,4	16,5
	E44	0,30	30,1	82,6	9,2
	E45	0,30	26,5	112,2	9,7
	E54	0,60	97,2	1691,3	107,6

Figuras 5.20 e 5.21, do Anexo C, mostram as espumas produzidas com as diversas massas de catalisador, obtidas a partir dos licores RE\_009 e RE\_020, respetivamente.



**Figura 5.10-** Estudo da influência da massa de catalisador nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE\_009 e RE\_020.

Da análise da Figuras 5.10 conclui-se que a utilização de 0,6 g de catalisador teve como consequência a obtenção de melhores espumas, em ambos os licores, em todas as propriedades, exceto, para a densidade das espumas obtidas com o RE\_009. Com este licor registou-se que utilizando uma massa de catalisador de 0,6 g, a densidade, em média, é  $42,5 \text{ kg m}^{-3}$  e aplicando 0,3 g de catalisador consegue-se espumas mais rígidas (em média, com  $57,2 \text{ kg m}^{-3}$ ). No entanto, com o licor RE\_009, conseguiu-se obter espumas com maior módulo de compressão, e também, mais elevada resistência à compressão, com 0,6 g de catalisador, sendo estes valores, 191,1 kPa e 14,8 kPa, respetivamente. À semelhança do verificado no estudo das espumas de PU obtidas RE\_009 também nas espumas com o licor RE\_020, se concluiu que a utilização de 0,6 g de catalisador conduz a espumas com propriedades distintas de todas as outras espumas, com melhores valores todas as propriedades físicas, tendo-se obtido  $97,2 \text{ kg m}^{-3}$ , para a densidade; 1691,3 kPa, para o módulo de compressão e 107,6 kPa, para a resistência à compressão. Estes resultados são concordantes com os de um estudo realizado com espumas de PU obtidas de casca de *Pseudotsuga menziesii* e casca de *Quercus cerris* liquefeitas, em que também, se verificou, que os melhores resultados nas propriedades mecânicas foram, identicamente, alcançados para 0,6 g de catalisador (Cruz-Lopes *et al.* 2016).

Cabe aqui realçar que a escolha da massa de catalisador é determinante na síntese de espumas de PU, pois na formação das espumas há duas reações que competem entre si, a reação de gelificação (reação do isocianato com o polioli) e a reação de expansão

(reação do isocianato com a água, presente no polioliol) importa que haja um certo equilíbrio entre as velocidades destas reações. Se a reação de gelificação é muito mais rápida que a de expansão, a espuma encolhe, e no caso contrário, a espuma expande bem, mas depois, rebenta (Gama *et al.* 2015, Choe *et al.* 2004). Existem estudos em que se usa, simultaneamente, dois tipos catalisadores, um, que atua na reação de gelificação e, outro, que atua na reação de expansão (Yan *et al.* 2008, Choe *et al.* 2004). No âmbito, do estudo da influência destes dois tipos de catalisadores, os resultados de Choe *et al.* diferem dos obtidos por Yan *et al.* Para Choe *et al.* o aumento da percentagem de catalisador de expansão ou o aumento da percentagem de catalisador de gelificação, não têm influência significativa nem densidade, nem na resistência à compressão (isto desde que o agente de expansão seja apenas água). Ao passo que Yan *et al.* concluíram que o aumento da percentagem de catalisador de expansão leva à diminuição da densidade e também, à diminuição da resistência à compressão, mas o aumento da percentagem catalisador de gelificação resulta numa diminuição progressiva da densidade, acompanhada uma variação não linear na resistência à compressão, primeiro, dá-se um aumento e depois, um decréscimo, nesta propriedade (Yan *et al.* 2008). Também, no caso das espumas obtidas do licor RE\_020, se verificou que o aumento de catalisador resulta num comportamento não linear na resistência à compressão e no módulo de compressão, embora com perfil diferente do observado por Yan *et al.* (Yan *et al.* 2008) No caso das espumas resultantes do licor RE\_009 tal não se pode afirmar dado o reduzido número valores de massas testadas de catalisador.

Há que realçar que as melhores espumas, foram conseguidas com 0,6 g de catalisador, e com o licor RE\_020. Estas espumas foram as E54 e a E55 (Figura 5.21 -c), do Anexo C). Assim, e de modo a salientar as propriedades peculiares da espuma E54 apresenta-se na Tabela 5.13, os resultados registados para duas rodelas desta espuma.

**Tabela 5.13-** Propriedades mecânicas de duas rodelas da espuma E54.

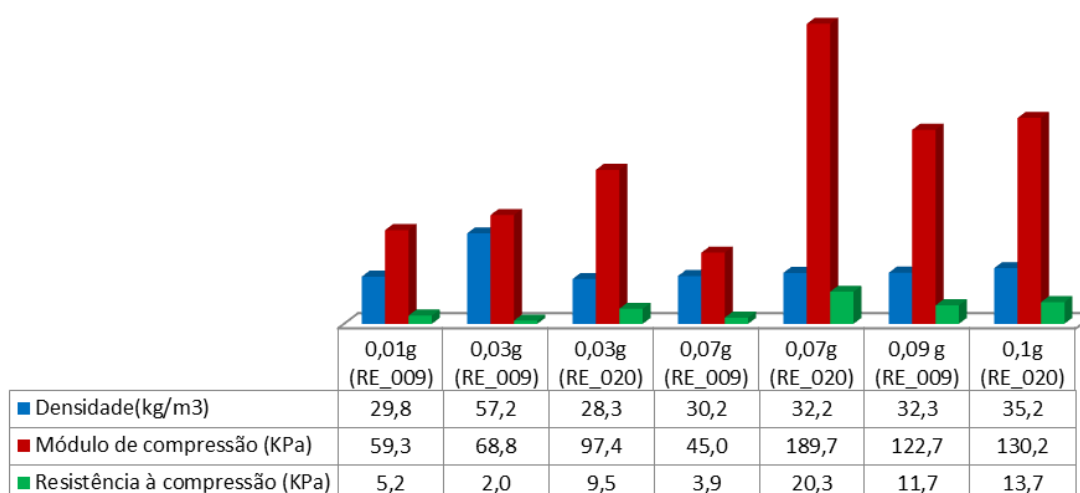
Código	Módulo de compressão (kPa)	Desvio padrão no módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)	Desvio padrão na resistência à compressão (kPa)
E54_02	1808,0		106,8	
E54_03	1575,4	165,1	108,4	1,1

### 5.3.2.4. Estudo da influência da massa do agente de expansão

Na Tabela 5.14 são apresentados os resultados do estudo da influência da massa de catalisador nas propriedades das espumas, obtidas a partir dos licores RE\_009 e RE\_020. Na Figura 5.11 encontram-se representadas para as diferentes massas de catalisador (médias), as propriedades das espumas.

**Tabela 5.14** - Estudo da influência da massa de agente de expansão nas propriedades das espumas.

Código	Agente de expansão (g)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)	
R E 0 0 9	E34	0,01	30,0	44,5	3,7
	E35	0,01	29,6	74,0	6,7
	E14	0,03	56,6	71,8	1,7
	E15	0,03	57,8	65,8	2,3
	E31	0,07	32,5	34,4	2,9
	E32	0,07	27,9	55,6	4,8
	E33	0,09	32,3	122,7	11,7
R E 0 2 0	E44	0,03	30,1	82,6	9,2
	E45	0,03	26,5	112,2	9,7
	E65	0,07	32,2	189,7	20,3
	E62	0,10	34,6	128,7	14,8
	E63	0,10	35,8	131,6	12,5



**Figura 5.11-** Estudo da influência da massa do agente de expansão nas propriedades das espumas obtidas com os licores RE\_009 e RE\_020.

Verificou-se conforme se observa na Tabela 5.14 e na Figuras 5.11 que para espumas obtidas de ambos os licores e para as massas de agente de expansão testadas, a densidade assume valores muito semelhantes, (no intervalo de 28,3-35,2 kg m<sup>-3</sup>), com exceção, para a massa de 0,03 g de agente de expansão, valor conduziu a espumas mais densas (57,2 kg m<sup>-3</sup>) no caso da utilização do RE\_009. Seria no entanto de esperar que o aumento da massa do agente de expansão provocasse uma diminuição da densidade, já que da reação do isocianato com a água, resulta a libertação de dióxido de carbono e consequentemente, as propriedades mecânicas deveriam também diminuir. (Gama *et al.* 2014, Seo *et al.* 2002, Yan *et al.* 2008).

Verificou-se que conforme se observa na Figura 5.11, relativas às espumas feitas com o licor RE\_009, que em termos de módulo de compressão e de resistência à compressão, as melhores espumas foram conseguidas com 0,09 g de agente de expansão, tendo estas propriedades atingido os valores de 122,7 kPa e 11,7 kPa. Já para as espumas resultantes do licor RE\_020, as melhores espumas foram alcançadas com idêntica massa de agente de expansão, (0,07 g), tendo-se atingido, termos de módulo de compressão e de resistência à compressão, 189,7 kPa e 20,3 kPa, respetivamente. As Figuras 5.22 e 5.23, do Anexo C, mostram as espumas produzidas com as diversas massas de agente de expansão, obtidas a partir dos licores RE\_009 e RE\_020, respetivamente.

Segundo Choe *et al.* (2004) quando o agente de expansão é apenas água, a água reage com isocianato dando ureia distribuída, esta por sua vez reage com isocianato, dando biureto e as ligações biureto estabelecem redes adicionais, razão porque a densidade praticamente se mantém constante e em consequência, também, não varia a resistência à compressão (Choe *et al.* 2004). Como foi referido para as massas de agente de expansão testadas a densidade assume valores muito semelhantes, (no intervalo de 28,3-35,2 kg m<sup>-3</sup>), (com exceção, para a massa de 0,03 g de agente de expansão, no caso da utilização do RE\_009) o que pode estar de acordo, com o publicado por Choe *et al.* (2004), já que a resistência a compressão apesar de ter oscilado não teve variações significativas e apresentou valores da mesma ordem de grandeza.

### 5.3.2.5. Estudo da influência do solvente utilizado na liquefação

De uma maneira geral verifica-se que as espumas obtidas com uma relação de 1:9 em glicerol:etilenoglicol apresentam melhores propriedades mecânicas do que as obtidas com uma relação de 1:1. Por exemplo, espumas obtidas com 7 g de isocianato em que a relação dos supracitados solventes é 1:9, apresentaram, em média, um módulo de compressão de 97,4 kPa, e uma resistência à compressão de 9,5 kPa, enquanto quando a relação dos solventes é 1:1, estes valores passam a ser 68,8 kPa e 2,0kPa, respetivamente. Estes resultados mostram que a utilização de maiores quantidades de glicerol na liquefação dos materiais lenhocelulósicos é prejudicial, no que diz respeito, às propriedades mecânicas das espumas.

Em suma, as melhores espumas obtidas, para ambos os licores, foram conseguidas com idênticas massas de reagentes, que foram: 0,6 g de catalisador, 3 g de polioli; 0,03 g de agente de expansão, 7 g isocianato e 0,14 g ou 0,11 g de surfactante. Para o licor RE\_009, estas espumas (E26 e E27, Figura 5.20 c), do Anexo C) atingiram os seguintes, valores médios, para a densidade,  $42,5 \pm 3,7 \text{ kg m}^{-3}$ ; para o módulo de compressão,  $191,1 \pm 2,7 \text{ kPa}$  e, para a resistência à compressão, a 10%,  $14,8 \pm 0,38 \text{ kPa}$ . Para o licor RE\_020 destaca-se a espuma E54 (Figura 5.21 c), do Anexo C) em que a densidade média, atingiu o valor  $97,2 \pm 10,7 \text{ kgm}^{-3}$ , o módulo de compressão atingiu o valor  $1691,3 \pm 165,1 \text{ kPa}$  e, resistência à compressão, a 10%, registou o valor  $107,6 \pm 1,1 \text{ kPa}$ .

Comparando os valores determinados neste estudo, para as propriedades das espumas, com os valores publicados em outros estudos (Tabela 5.5), tendo em atenção que as massas de reagentes usadas são diferentes de estudo para estudo, pode afirmar-se que os valores alcançados para as propriedades das espumas de PU sintetizadas a partir de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos são da mesma ordem de grandeza dos obtidos noutros estudos, com exceção dos valores supracitados para a espuma E54, que são bastante superiores aos obtidos noutros estudos (Tabela 5.5).

No Anexo C, descrevem-se imagens relativas às espumas obtidas com o licor RE\_009, e como licor RE\_020. No Anexo D, apresentam-se duas curvas características tensão vs. deformação, uma das quais a da melhor espuma conseguida (E54).

No Anexo E, encontram-se sumariadas as propriedades ( $R_{\text{NCO/OH}}$ , densidade, módulo de compressão e resistência à compressão) de todas as espumas de PU sintetizadas a partir de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos.

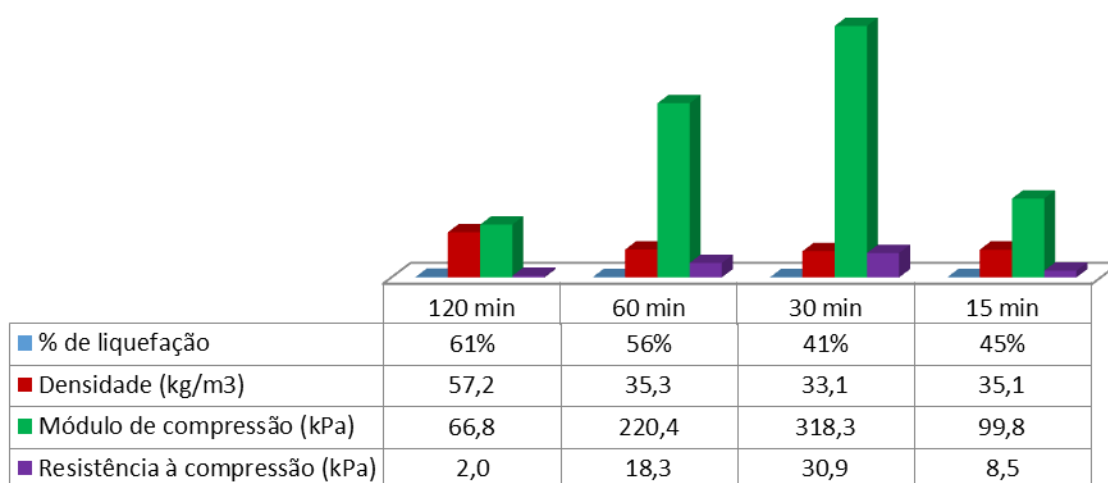
### 5.3.3. Espumas obtidas a partir de licores resultantes de diferentes condições de liquefação

#### 5.3.3.1. Estudo da influência do intervalo de tempo de liquefação

Com objetivo de investigar se o tempo de liquefação tem ou não influência, nas propriedades das espumas, produziram-se as espumas assinaladas na Tabela 5.15 e no respetivo gráfico da Figura 5.12. Para tal utilizaram-se iguais massas (médias) de reagentes (ver Tabela 5.8).

**Tabela 5.15-** Estudo da influência do tempo de liquefação nas propriedades das espumas PU.

Temperatura (°C)	$\Delta t$ (min)	Código Licor	% Liquefação	Espumas	Densidade (kg/ m <sup>3</sup> )	Módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)
180	120	RE_009	61	E15 E14	57,2 ± 0,8	68,8 ± 4,3	2,00 ± 0,2
	60	RE_010	56	E36	35,3 ± 5,0	220,4 ± 30,0	18,3 ± 5,6
	30	RE_011R	41	E43	33,1 ± 3,4	318,3 ± 2,3	30,9 ± 1,5
	15	RE_016	45	E40	35,3 ± 4,1	99,8 ± 42,8	8,5 ± 2,6



**Figura 5.12** - Propriedades das espumas produzidas, para licores com igual temperatura de liquefação ( $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e diferentes intervalos de tempo de liquefação.

Para os vários licores obtidos para a mesma temperatura de liquefação ( $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), a densidade das espumas é semelhante e ronda os  $33\text{-}35\text{ kg/m}^3$ , para os vários tempos de liquefação (60 min, 30 min, ou 15 min), exceto para 120 min, ao qual corresponde rendimento máximo (61%), sendo que para este intervalo de tempo, as espumas produzidas são ligeiramente mais densas (densidade  $57,2\text{ kg/m}^3$ ).

Verifica-se que para o licor de melhor rendimento de liquefação (61%) ( $T= 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\Delta t=120\text{ min}$ ), os valores do módulo de compressão ( $68,8\text{ kPa}$ ) e da resistência à compressão ( $2,0\text{ kPa}$ ) se destacam de todos os outros, por serem os valores mais baixos. Constatou-se, ainda que os valores mais elevados destas duas propriedades mecânicas, ocorreram quando o tempo de liquefação, foi de 30 min, pois neste caso, para o módulo compressão e para a resistência à compressão, os valores registados, foram, respetivamente,  $318,3$  e  $30,9\text{ kPa}$ .

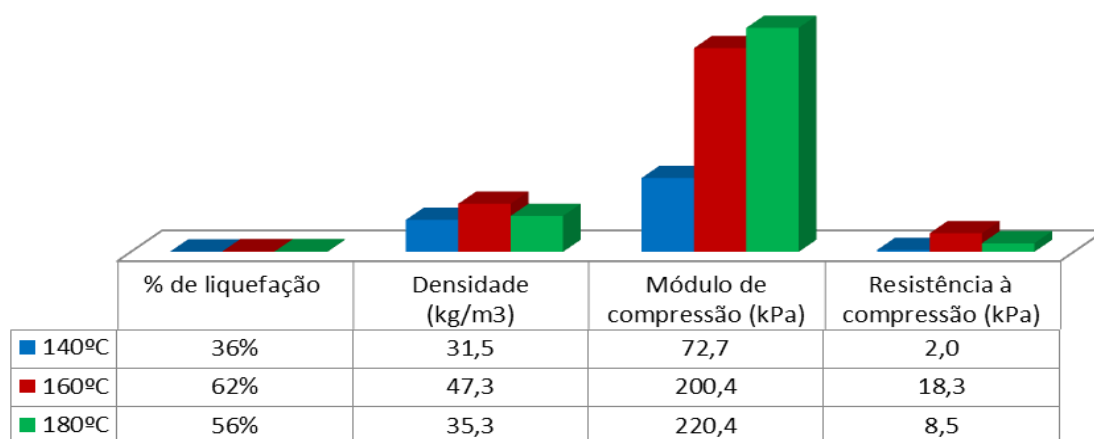
A Figura 5.27, do Anexo F, mostra as espumas obtidas a partir de licores com diferentes tempos de liquefação.

### 5.3.3.2. Estudo da influência da temperatura de liquefação

De modo a investigar se a temperatura de liquefação tem ou não influência nas propriedades das espumas, produziram-se as espumas assinaladas na Tabela 5.16 e no respetivo gráfico da Figura 5.13. Para tal utilizaram-se iguais massas (médias) de reagentes (ver Tabela 5.8). Na Figura 5.28, do Anexo F, apresenta-se as espumas obtidas dos licores com as diferentes temperaturas de liquefação.

**Tabela 5.16** - Estudo da influência da temperatura de liquefação nas propriedades das espumas PU.

$\Delta t$ (min)	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Código Licor	% Liquefação	Espumas	Densidade ( $\text{kg/ m}^3$ )	Módulo de compressão (kPa)	Resistência à compressão (10%) (kPa)
60	140	RE_015	36	E41	$31,5 \pm 1,8$	$72,7 \pm 15,2$	$2,00 \pm 0,2$
	160	RE_014R	62	E39	$47,3 \pm 7,7$	$200,4 \pm 54,0$	$18,3 \pm 5,6$
	180	RE_010	56	E36	$35,3 \pm 5,0$	$220,4 \pm 30,0$	$8,5 \pm 2,6$



**Figura 5.13** - Propriedades das espumas produzidas, para licores com o mesmo tempo de liquefação ( $\Delta t = 60$  min) e diferentes temperaturas de liquefação.

Como se observa na Figura 5.13, para o licor cuja temperatura de liquefação é 160 °C e ao qual corresponde melhor rendimento de liquefação (62%) consegue-se produzir espumas mais rígidas (47,3 Kg/m<sup>3</sup>). Nestas condições de liquefação, também se alcançaram espumas com melhor valor de resistência à compressão (18,3 kPa), e um valor do módulo de compressão (200,4 kPa) elevado.

Nas Figuras 5.27 e 5.28, do Anexo F, descrevem-se imagens relativas às espumas obtidas com os vários licores, e na Tabela 5.19, do Anexo E, encontram-se sumariadas as propriedades ( $R_{NCO/OH}$ , densidade, módulo de compressão e resistência à compressão) de todas as espumas de PU sintetizadas partir desses licores de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos.

Conclui-se deste estudo que:

- Os parâmetros da liquefação (temperatura e tempo) afetam determinantemente as grandezas físicas (densidade, módulo de compressão e resistência à compressão) das espumas de PU produzidas.
- As espumas obtidas a partir de RE\_009, que é o licor de melhor rendimento 61% (considerando a conversão da biomassa), e cujas condições de liquefação são  $T=180$  °C e  $\Delta t=120$  min, são aquelas que apresentam menor valor de módulo de compressão (68,8 kPa) e menor de resistência à compressão (2 kPa).

- As espumas com os valores mais elevados de módulo de compressão (318,3 kPa) e de resistência à compressão (30,9 kPa) foram obtidos do licor RE\_011R, cujas condições de liquefação são  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\Delta t=30\text{ min}$ , seguidas das espumas obtidas de RE\_014R, com condições  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\Delta t=60\text{ min}$ , para as quais se obteve módulo de compressão, 200,4 kPa e de resistência à compressão, 18,3 kPa. Há também que frisar que estes valores das propriedades mecânicas podem ser significativamente otimizados, por alteração das massas de reagentes, nomeadamente, por modificação, da massa de catalisador e da massa de surfactante.
- Neste estudo ficou provado, que curiosamente, as melhores espumas de PU foram conseguidas a partir de licores que não tiveram as melhores condições de liquefação (considerando a conversão da biomassa).

## 5.4. Conclusões

1. É possível converter resíduos florestais de ramos de *Eucalyptus globulus* em espumas de PU, constituindo estas um produto de valor acrescentado com potencial para várias aplicações.
2. As espumas de PU obtidas ramos de *Eucalyptus globulus* podem apresentar módulo de compressão, 1691,3 kPa e, resistência à compressão, a 10%, 107,6 kPa, que são valores peculiares quando comparados com os obtidos para outras espumas de PU, em que também, se usou, biomassa liquefeita.
3. Pode produzir-se espumas de PU de ramos de *Eucalyptus globulus* com propriedades distintas, por ajuste e otimização dos reagentes, de modo a adequar essas espumas à aplicação a que se destinam.
4. As condições de liquefação, temperatura e tempo, de ramos de *Eucalyptus globulus*, influenciam determinantemente as propriedades físicas e mecânicas das espumas de PU produzidas.
5. As espumas de PU com melhor resistência mecânica obtidas de ramos de *Eucalyptus globulus*, não foram as tiveram melhores condições de liquefação (considerando a conversão da biomassa).
6. Assim, apesar dos bons resultados alcançados nas propriedades das espumas de PU obtidas de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, ainda muito se pode fazer cruzando a otimização dos parâmetros da liquefação com o ajuste das quantidades de reagentes na formulação de espumas, de modo a promover uma melhor ecovalorização destes resíduos florestais.

## Capítulo VI – Síntese de colas

### 6.1. Introdução

O fenómeno de colagem ou adesão é muito utilizado na indústria da madeira e do mobiliário. Nesta fileira baseada na floresta destacam-se quatro adesivos tradicionais, as resinas: de ureia-formaldeído (UF); de melanina-ureia-formaldeído (MUF); de melanina-formaldeído (MF) e de fenol-formaldeído (PF). Nos painéis à base de madeira (WBP-Wood Based Panels) que incluem painéis de partículas, painéis de fibra de processo a seco (MDF- Dry-Process Fiberboard), placas de fio orientado (OSB-Oriented Strand Board) ou contraplacados usam-se principalmente as resinas UF e MUF, nestes exemplos de madeiras a colagem é feita pela cura das resinas termoendurecíveis. Já nos laminados de alta pressão (HPL- High pressure laminates) as resinas mais usadas são resinas de MF e PF, sendo que nestas madeiras estas resinas termoendurecíveis são impregnadas num processo de alta pressão com aplicação simultânea de calor (Martins *et al.* 2012, Martins *et al.* 2013).

O facto destas resinas terem origem petrolífera, aliado à circunstância de que têm como base o formaldeído e este, ser classificado como uma substância tóxica e cancerígena, pela Environmental Protection Agency (EPA) em 2008 motivou a investigação em adesivos de base biológica (Ferdosian *et al.* 2017). São inúmeras investigações recentes sobre colas de base biológica, e muitas têm-se revelado com potencial para a indústria da madeira e afins, para além de serem colas amigas do ambiente, é ainda, de salientar que o desenvolvimento de painéis à base de madeira está dependente da evolução de adesivos e resinas (Dunky, Pizzi and Leemput 2002).

Nesta parte da tese “Síntese de colas”, (Capítulo VI) os objetivos são:

1. Testar a capacidade dos licores obtidos pela liquefação, de ramos e de casca de *Eucalyptus globulus* serem colas promissoras para a indústria de madeira e afins;
2. Avaliar a força de ligação e a resistência ao cisalhamento destes adesivos utilizando o ABES (Automated Bonding Evaluation System);
3. Determinar de um índice semelhante à energia de ativação da reação, de cura da resina feita com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos.

### **6.1.1. Revisão de conhecimentos**

#### **6.1.1.2. Exemplos de bioadesivos para a indústria da madeira**

Nos últimos anos tem-se intensificado o número de pesquisas de colas com base biológica com aplicação na indústria da madeira e afins, de modo a substituir as resinas com base no formaldeído. Segundo uma revisão recente (17 de Fevereiro, 2017) sobre bioadesivos para madeiras e compósitos, estes adesivos assentam em três tipos principais de biopolímeros: lenhina, amido e proteínas vegetais (Ferdosian *et al.* 2017). Uma outra revisão sobre bioadesivos para madeiras classificava-os em cinco grupos: colas com base em proteínas (glúten, soja e caseína); em hidratos de carbono (amido de milho, farinha de trigo); em óleos vegetais (de coco, de milho, de algodão, de palma, de azeitona, de amendoim, de semente de linho, de soja, de semente de girassol), mas também, em taninos e em lenhina (Cardoso *et al.* 2015). O crescente interesse neste tipo de colas para madeiras reside também, no facto de se poderem fabricar produtos de valor acrescentado, a partir de resíduos. A partir dos resíduos florestais, tem-se as colas à base de taninos; também, dos resíduos agrícolas, se pode preparar colas à base de taninos, provenientes do bagaço da uva; dos resíduos da indústria alimentar, destacam-se as colas à base de cereais e dos resíduos da indústria do papel e da celulose, o ênfase é para as colas à base de lenhina (Cardoso *et al.* 2015). Estudos apontam para que a lenhina e os extrativos da casca das árvores, como os taninos, podem substituir entre 30 a 50% o fenol derivado do petróleo na produção de resinas de PF (Zhao *et al.* 2010).

#### **6.1.2. Adesivos à base de taninos**

Os taninos são compostos polifenólicos naturais que existem em elevada concentração nas cascas das árvores. Os estudos de colas à base de taninos datam de 1950 (Feng *et al.* 2013). Existem estudos que comprovam que os taninos podem substituir o fenol nas resinas de PF (Cardoso *et al.* 2015, Feng *et al.* 2013). O desempenho dos adesivos à base de taninos depende de que espécie de árvore é a casca e também, dos parâmetros em que é feita essa extração (Feng *et al.* 2013). São várias as espécies de cascas das quais se sintetizaram colas à base de taninos destinadas à colagem de madeiras, nomeadamente, de casca de acácia mimosa (*Acacia dealbata*), de casca de cicuta (*Tsuga spp.*), de casca de quebracho (*Schinopsis lorentzii*) e casca de pinheiro (*Pinus radiata*.)

(Cardoso *et al.* 2015, Bertaud *et al.* 2012). Também, taninos da casca de três espécies de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*, *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus pellita*) foram usados para produção de adesivos para madeira. Neste estudo os taninos foram sujeitos primeiro a uma modificação química (sulfitação) para diminuir a viscosidade e depois os adesivos foram preparados mediante a adição de paraformaldeído. A estes adesivos foram realizados testes de cisalhamento, por tração, ficando demonstrado que o desempenho nas lâminas coladas era muito semelhante ao obtido com adesivo fenólico convencional. (Silva, 2001).

Uma revisão recente sobre adesivos à base de taninos, classifica-os em três tipos, podendo envolver mistura com outros componentes sintéticos, como endurecedor, ou resinas sintéticas, a Tabela 6.1, resume as principais vantagens de cada tipo (Feng *et al.* 2013).

### **6.1.3. Adesivos à base de lenhina**

Além dos adesivos à base de taninos também, ocupam um lugar de destaque os adesivos com base em lenhina, cuja investigação remonta há mais de cem anos (Cardoso *et al.* 2015). Existem imensos artigos que provam que nas resinas de PF, o fenol pode ser substituído, com sucesso, por lenhina (Feng *et al.* 2013). Refira-se que colas à base unicamente de lenhina são difíceis de produzir devido à complexidade do procedimento (Cardoso *et al.* 2015). Num estudo recente (2015) foram produzidos adesivos de lenhina que foi isolada, por extração, a partir de resíduos gerados da hidrólise enzimática madeira de carvalho para a produção de bioetanol. Os adesivos assim produzidos tinham resistência à tração comparáveis aos adesivos tradicionais de PF (Lee *et al.* 2015).

Para a síntese de adesivos à base de lenhina, as fontes mais interessantes são o seu aproveitamento de resíduos florestais, e também, dos resíduos de licores negros da pasta de papel (Bertaud *et al.* 2012). No entanto estudos referem que em 2010, só 2% dos 50 milhões de toneladas de lenhina extraída dos resíduos da produção de pasta de papel e celulose, foi recuperada para ser utilizada como matéria-prima na produção industrial de aglutinantes, dispersantes, adesivos e surfactantes (Lee *et al.* 2015).

Na Tabela 6.1, apresentam-se, também resumidamente, algumas das vantagens dos adesivos à base de lenhina, em que o fenol é substituído, por lenhina nas resinas PF (Feng *et al.* 2013).

**Tabela 6.1-** Comparação entre adesivos à base de taninos e resinas de PF à base de lenhina (adaptado de Feng *et al.* 2013).

<b>Tipo de adesivos</b>	<b>Vantagens</b>
Adesivos de taninos com endurecedor	Procedimento de preparação simples Baixa ou nenhuma emissão de formaldeído Força aceitável
Adesivos de taninos fortificados com resina sintética	Facilidade de aplicação Ausência de formaldeído Maior força nas placas ligadas
Adesivos de taninos sem qualquer endurecedor adicionado a adesivos sintéticos	Temperaturas de cura mais baixas Inchaço de baixa espessura nas placas de MDF Nenhuma emissão de formaldeído Resistência à água aceitável Força aceitável
Resinas de PF à base de lenhina	Temperaturas de cura mais baixas Maior taxa de cura Melhor resistência ao cisalhamento Custo mais baixo que a resina pura de PF

#### **6.1.4. Outros adesivos com base na biomassa liquefeita**

São inúmeros os estudos em que a partir da biomassa liquefeita se preparou adesivos, destaque-se o realizado, em 2016, em que investigadores desenvolveram um adesivo de base aquosa, derivado de extrato em água de cortiça liquefeita destinado à colagem de cortiça e outros materiais de lenhocelulósicos. Este trabalho conduziu a uma patente, uma vez que, os testes mecânicos, aos ângulos de torção, ao torque e à força de cisalhamento deram ótimos resultados. Neste trabalho, em linhas gerais, primeiro, fez-se a liquefação da cortiça, depois os produtos liquefeitos foram extraídos, várias vezes, com água destilada até se tornarem quase claros, posteriormente, os extratos aquosos foram concentrados sob vácuo (Santos *et al.* 2016).

Também, neste trabalho se avaliou a capacidade de a partir dos licores obtidos da liquefação de ramos e de casca de *Eucalyptus globulus* se preparem adesivos para colagem de madeiras.

## 6.2. Material e métodos

### 6.2.1. Preparação dos bioadesivos e da cola tradicional de UF

Escolheram-se os licores RE\_014R e CE\_003 obtidos da liquefação de ramos e de casca de *Eucalyptus globulus* para avaliar a capacidade de adesão em madeiras. A preparação destas possíveis colas consistiu em adicionar 200 mL de água destilada a 100 mg de cada um destes licores, seguida da filtração, por gravidade, das respectivas soluções aquosas com cadinhos G4, conforme Figura 6.1.



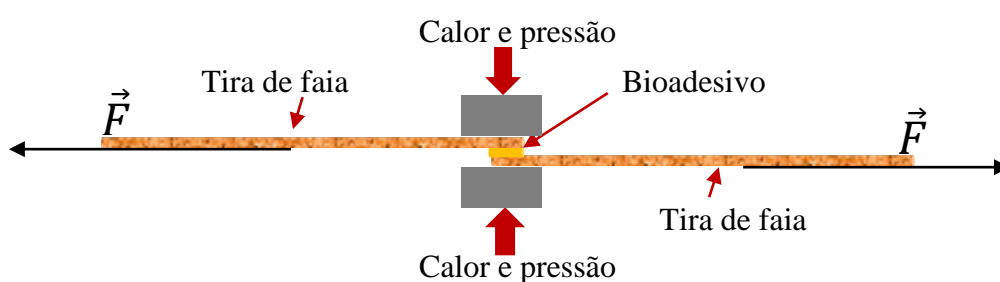
**Figura 6.1** - Extração dos açúcares nos licores RE\_014R e CE\_003. Com a pasta retida em cada cadinho, realizaram-se, seguidamente, os testes no ABES.

Foi também utilizada uma cola tradicional de ureia-formaldeído (UF), para servir de termo de comparação.

### 6.2.2. Testes no ABES

Para realização destes testes usaram-se tiras de folheados de faia (*Fagus sylvatica*) com dimensões de 117 x 20 mm e espessura de 0,5 mm. Numa das tiras espalhou-se manualmente, numa das extremidades, cerca de 10 mg do bioadesivo. Convém realçar que investigadores recomendam, que as tiras de faia não devem ter carga de cola superior a 100 g/ m<sup>2</sup> (valores superiores causam um efeito negativo no cisalhamento) (Costa *et al.* 2014). Para avaliar desempenho termos de colagem, do bioadesivo, programou-se o Sistema de Avaliação de Ligação Automática (ABES- Automated

Bonding Evaluation System) escolhendo-se o tempo de prensagem e colocou-se no ABES as duas tiras de faia. Aquela em que se aplicou a pasta (obtida em 6.2.1), sobreposta com outra tira de faia (a área de sobreposição  $20 \times 5 \text{ mm}^2$ ). As duas tiras de faia foram pressionadas em conjunto sendo assim sujeitas a calor e pressão, conforme indica a Figura 6.2. (Costa *et al.* 2014). Decorrido o tempo de prensagem, as duas tiras de faia foram puxadas por forças, de igual intensidade, mas que atuam em sentido contrário e, deste modo o ABES (Figura 6.3) avaliou a força de resistência máxima a este cisalhamento, desenvolvida pelo bioadesivo (pasta), ou seja, avaliou a força de ligação.



**Figura 6.2** – Esquema de procedimento dos testes no ABES.

Cabe aqui realçar que neste processo de colagem no ABES usa-se, como se observa na Figura 6.2, calor e pressão. O calor é para promover a cura química do adesivo, e a pressão tem a função de aumentar a área de contacto entre a cola e a tira de faia, maximizando assim a formação da ligação adesiva. A formação da ligação adesiva é bastante complexa, envolve vários fenómenos, como os de transferência de massa e os de transferência de calor, reações químicas, como a polimerização adesiva e ainda, o comportamento reológico (Martins *et al.* 2012). O sistema ABES (Figura 6.3), desenvolvido por Humphrey e patenteado em 1993, é assim um sistema prático e preciso para avaliar taxa de desenvolvimento de resistência isotérmica de adesivos (E. Humphrey 2005).

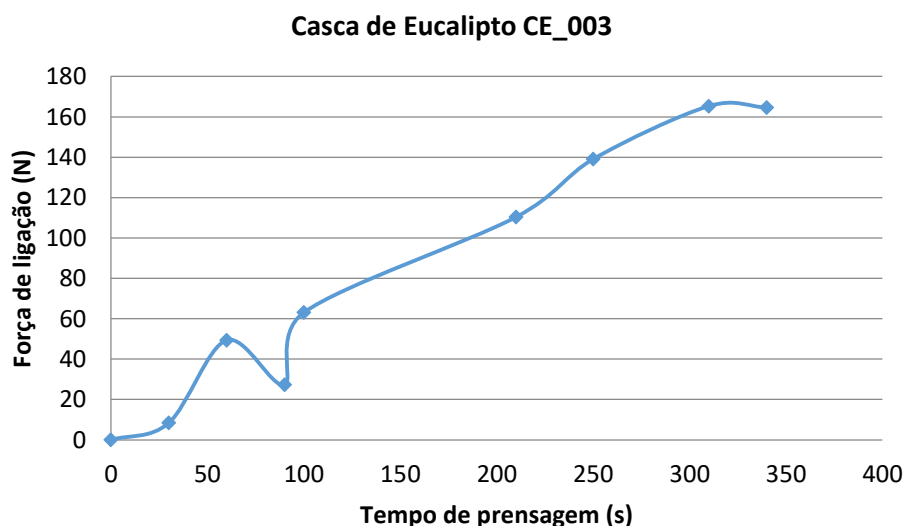


**Figura 6.3** - ABES- Automated Bonding Evaluation System.

### 6.3. Resultados e discussão

#### 6.3.1. Casca de *Eucalyptus globulus*

Testou-se no ABES a força de ligação para a pasta de casca de *Eucalyptus globulus*, do licor CE\_003, para vários tempos de prensagem (30 s, 60 s, 90 s, 100 s, 210 s, 250 s, 310 s e 340 s), a Figura 6.4 mostra os resultados obtidos para T=100 °C.



**Figura 6.4** - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para a pasta de casca de *Eucalyptus globulus* do licor CE\_003 (T = 100 °C).

Conforme relatado por vários investigadores (Ferra *et al.* 2011, Esteves *et al.* 2015) é conveniente subdividir a curva de uma resina típica, em três zonas:

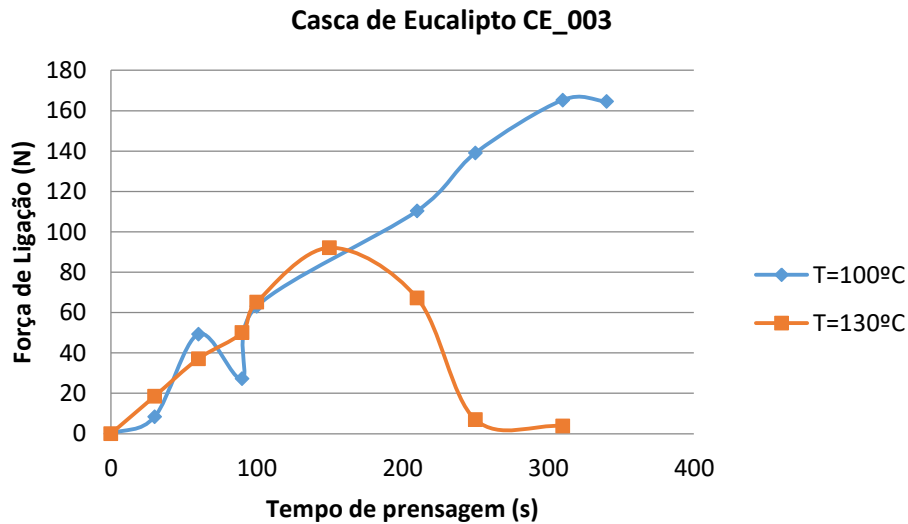
na 1.<sup>a</sup> zona tem-se um atraso inicial no início do desenvolvimento da força de ligação. Isto pode ser causado por perda de energia devido à evaporação da água. Em muitos casos, esta zona deve-se ao facto do adesivo estar ainda totalmente no estado líquido. Na 2.<sup>a</sup> zona é quase linear devido à reação de polimerização, por extensão de cadeia e processos de reticulação dos sistemas adesivos. Na 3.<sup>a</sup> zona as curvas nivelam-se até atingir os valores máximos. Este comportamento está evidenciado na Figura 6.4, embora não se observe muito nitidamente a 1.<sup>a</sup> zona, de atraso inicial, observa-se a 2.<sup>a</sup> zona linear, a partir dos 100 s e a 3.<sup>a</sup> zona, em que se atinge um patamar de valores máximos, acontece para os últimos dois pontos do gráfico, cujas coordenadas ( $\Delta t$ , F) são, respetivamente, (310 s; 165,3 N) e (340 s; 164,6 N), pode-se assim afirmar que a força de ligação atingida foi 165 N.

Ainda para a amostra de casca de *Eucalyptus globulus*, do licor CE\_003, estudou-se a força de ligação em função do tempo de prensagem, para temperatura 80 °C e também, para 130 °C. Tendo-se verificado que para 80 °C, o licor deixa de funcionar como cola, uma vez que as forças de ligação obtidas, assinaladas na Tabela 6.2, são insignificantes, pois registaram-se valores de força inferiores a 5 N, razão pela qual só se testaram tempos de prensagem até aos 100 s.

**Tabela 6.2** - Forças de ligação para os vários tempos de prensagem testados, para a isotérmica de 80 °C.

Tempos de prensagem (s)	Forças de ligação (N)
30	1,84
60	2,74
90	3,14
100	3,79

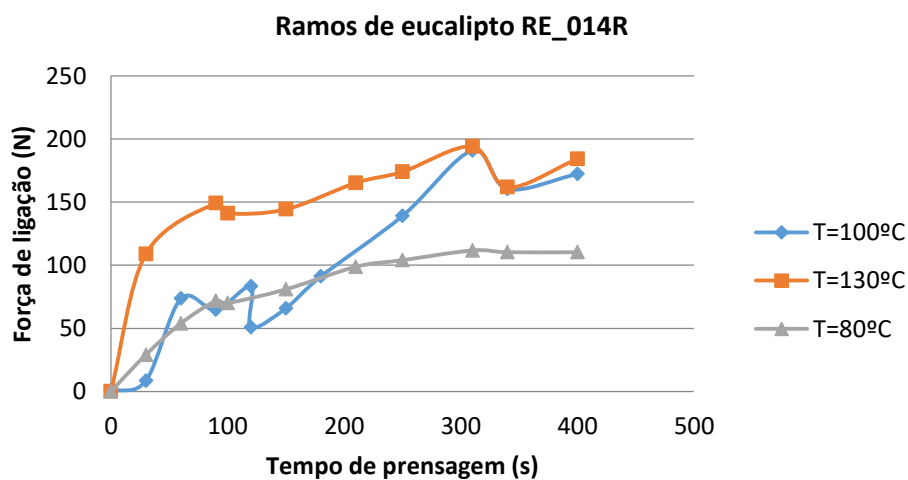
Quanto à isotérmica para 130 °C, conforme evidencia a Figura 6.5, a curva não exibiu as três zonas características descritas por Ferra *et al.* (Ferra *et al.* 2011) talvez porque se verificou que acima 200 s, a resina já estava seca e polimerizou antes da prensagem.



**Figura 6.5** - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para a pasta de casca de *Eucalyptus globulus* do licor CE\_003, para T = 100°C e para T=130°C.

### 6.3.2. Ramos de *Eucalyptus globulus*

De modo análogo, ao realizado com a pasta de casca de *Eucalyptus globulus* liquefeita também, para a pasta de ramos liquefeitos desta espécie, licor RE\_014R, se testou no ABES a força de ligação, para vários tempos de prensagem (30 s, 60 s, 90 s, 100 s, 150 s, 210 s, 250 s, 310 s, 340 s e 400 s). A Figura 6.6 mostra os resultados obtidos para as várias isotérmicas, (80 °C, 100 °C, 130 °C).

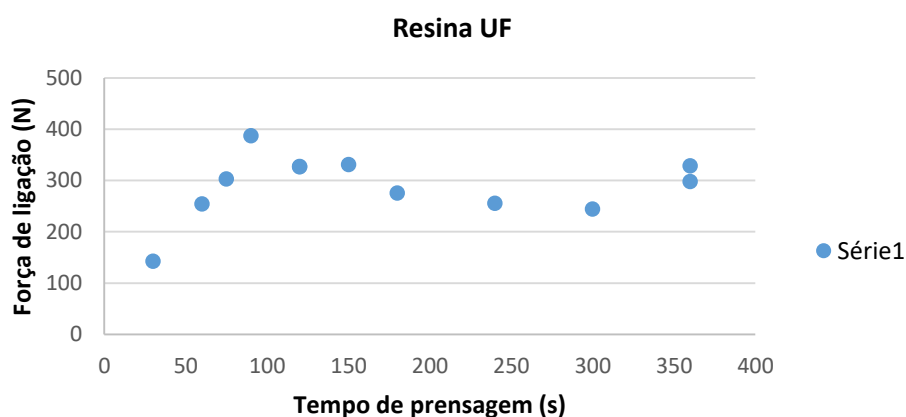


**Figura 6.6** - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para a pasta de ramos de *Eucalyptus globulus* do licor RE\_014R, para as várias isotérmicas, (80 °C, 100 °C, 130 °C).

É notório nas várias isotérmicas representadas na Figura 6.6, que todas exibem a zona linear (2.<sup>a</sup> zona) relatada por Ferra *et al.* e Esteves *et al.* (Ferra *et al.* 2011, Esteves *et al.* 2015), sendo que a zona em que se atinge valores máximos constantes (3.<sup>a</sup> zona) é mais evidente na isotérmica de 80 °C.

### 6.3.3. Comparação das resinas de ramos e casca de *Eucalyptus globulus* com uma resina convencional de UF

A Figura 6.7 mostra a força de ligação em função do tempo de prensagem, para a resina convencional de ureia-formaldeído (UF) preparada a 100 °C.



**Figura 6.7** - Força de ligação em função do tempo de prensagem, para uma resina convencional de UF.

Atendendo, a que a área de sobreposição das tiras de faia foi de 100 mm<sup>2</sup> e à definição de resistência ao cisalhamento (RC) dada pela expressão da Equação 6.1 calculou-se este parâmetro.

$$RC = \text{Resistência ao cisalhamento (N/mm}^2 \text{ ou MPa)} = \frac{\text{Força de ligação (N)}}{\text{área de sobreposição (mm}^2\text{)}} \quad (6.1)$$

A resina convencional de UF apresenta, como se observa no gráfico da Figura 6.7, uma RC de 4,00 N/mm<sup>2</sup> (4 MPa). Para o bioadesivo produzido a partir de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, como se evidencia no gráfico da Figura 6.6, este parâmetro de adesão atingiu os valores máximos, para tempo de prensagem 310 s, tendo sido estes valores de 1,91 N mm<sup>-2</sup> e 1,94 N mm<sup>-2</sup>, respetivamente, para as isotérmicas a 100 °C e 130 °C.

Quanto à resistência ao cisalhamento (RC) desenvolvida pelo bioadesivo produzido a partir de cascas de *Eucalyptus globulus* liquefeitas, regista-se que só teve comportamento característico, a 100 °C como se evidencia pelo gráfico da Figura 6.4, sendo que a máxima RC registada foi de 1,65 N mm<sup>-2</sup> (1,65MPa). A Tabela 6.3 resume a comparação da resistência ao cisalhamento máxima alcançada com as resinas de ramos e casca de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, em relação, à resina convencional de UF. Como pode ser observado na Tabela 6.3 a utilização de material liquefeito, quer de ramos, quer de casca de eucalipto, apresenta resultados muito promissores uma vez que atingem cerca de 50% da resistência ao cisalhamento das resinas convencionais de UF. Isto mostra que será possível a substituição parcial da resina UF em algumas aplicações e a sua total substituição em aplicações menos exigentes, contribuindo para a redução da utilização de formaldeído em colas e da sua conseqüente libertação para o meio ambiente.

**Tabela 6.3** - Comparação da resistência ao cisalhamento máxima, das resinas de ramos e casca de *Eucalyptus globulus*, com adesão interna da resina convencional de UF.

	<b>Resistência ao cisalhamento</b> (N mm <sup>-2</sup> ou MPa)
Resina convencional UF	4,00
Bioadesivo de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos (RE_014R)	1,94
Bioadesivo de cascas de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitas (CE_003)	1,65

#### **6.3.4. Discussão sobre como determinar um índice semelhante à energia de ativação da reação de cura da resina feita com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos**

Teoricamente, e acordo com Ferra *et al.* (Ferra *et al.* 2011), pode-se determinar um índice de reatividade, semelhante a uma energia de ativação (E<sub>a</sub>), aplicando à equação de Arrhenius (Equação 6.2), que relaciona a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura;

$$K = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (6.2)$$

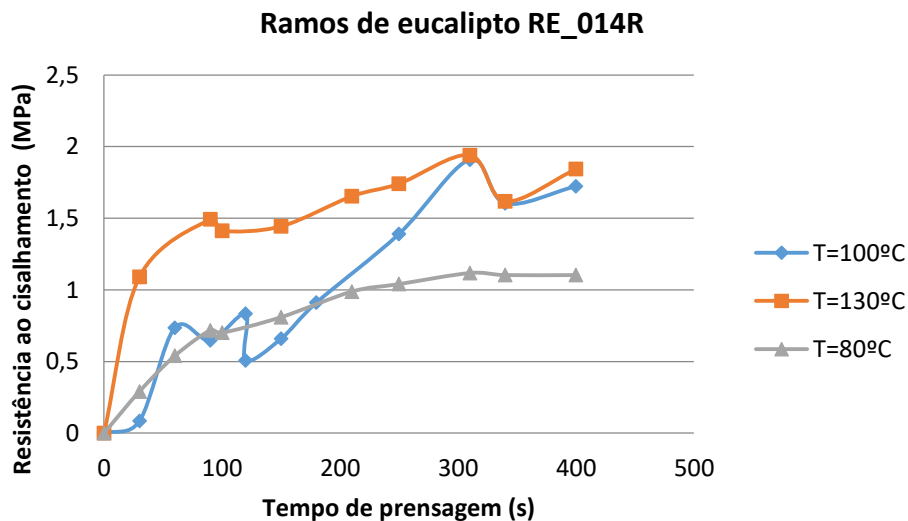
(Onde: K- é a constante de velocidade; A- fator pré-exponencial; Ea- energia de ativação ( $\text{KJ mol}^{-1}$ ); R- a constante dos gases ideais ( $8,314 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e T- temperatura absoluta (k)),

o logaritmo natural:

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (6.3)$$

Assim, e atendendo à Equação (6.3), e representando o logaritmo natural da velocidade de desenvolvimento da resistência isotérmica, em função, do inverso da temperatura absoluta, essa relação deve ser representada por uma linha reta e o declive dessa reta permitir estimar a energia de ativação.

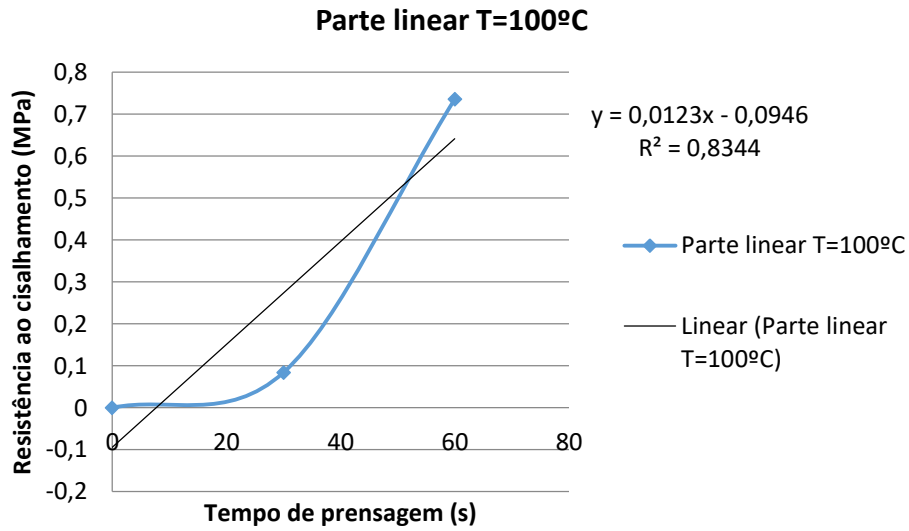
Assim, transformou-se o gráfico da Figura 6.6, da força de ligação versus tempo de prensagem, no correspondente gráfico da Figura 6.8, da resistência ao cisalhamento versus tempo de prensagem, atendendo a que como foi referido, a área de sobreposição das tiras de faixa é  $100 \text{ mm}^2$ .



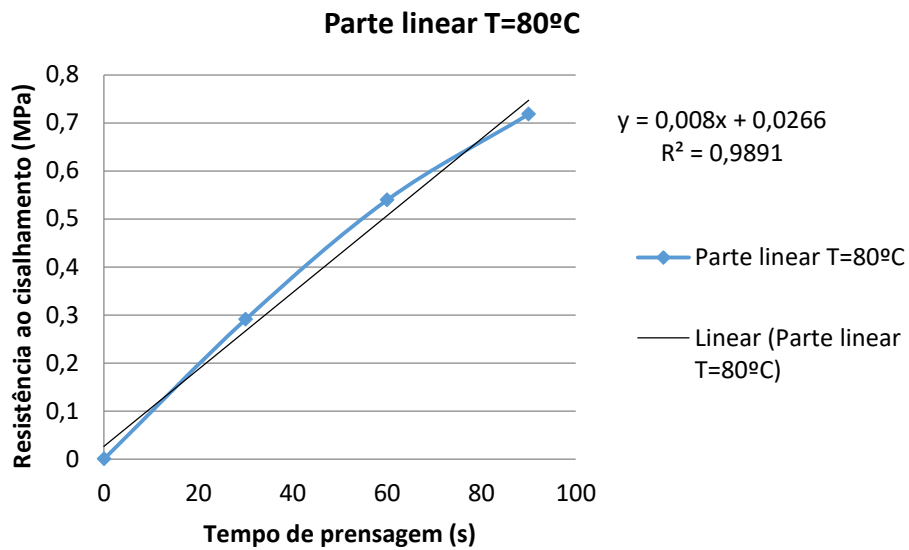
**Figura 6.8** - Resistência ao cisalhamento em função do tempo de prensagem, para a pasta de ramos de *Eucalyptus globulus* do licor RE\_014R, para as várias isotérmicas, (80 °C, 100 °C, 130 °C).

Seguidamente, para a parte linear, do gráfico da Figura 6.8, das várias isotérmicas, que verifica, dos 0 aos 100 s, determinou-se a taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica, k, como sendo o declive da reta dessas mesmas partes lineares e obtiveram-

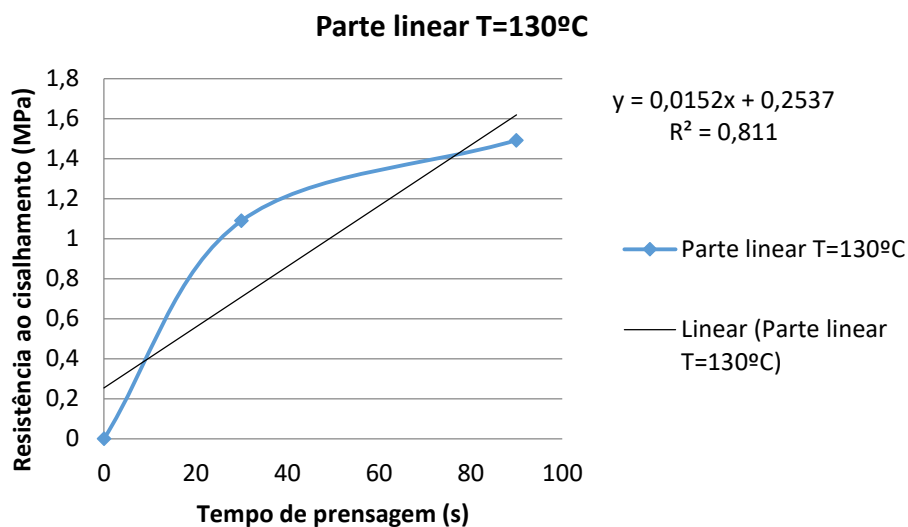
se como resultados as Figuras 6.9, 6.10 e 6.11, cujos valores das retas de tendência se resumem na Tabela 6.4.



**Figura 6.9** - Determinação da taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica (k) a 100 °C.



**Figura 6.10** - Determinação da taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica (k) a 80 °C.

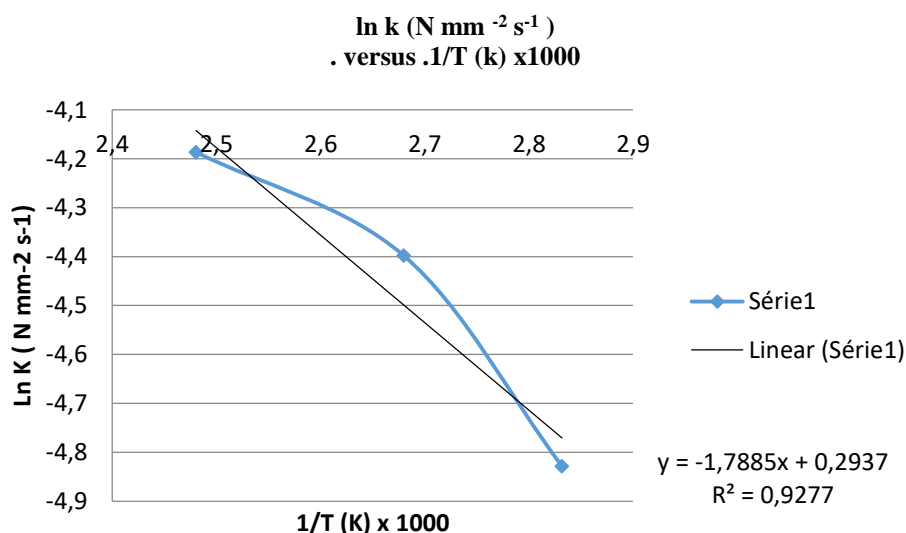


**Figura 6.11** - Determinação da taxa de desenvolvimento da resistência isotérmica (k) a 130 °C.

**Tabela 6.4** - Taxas de desenvolvimento da resistência isotérmica para as várias temperaturas testadas.

Temperatura (°C)	K (N mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
80	0,0080
100	0,0123
130	0,0152

Seguidamente representou-se logaritmo natural da velocidade de desenvolvimento da resistência isotérmica, em função, do inverso da temperatura absoluta, Figura 6.12. Através do declive da reta da Figura 6.12 e atendendo à Equação 6.3, estimou-se a um índice semelhante à energia de ativação da reação de cura da resina feita com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos, tendo-se obtido o valor de  $E_a = 14,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Figura 6.12** - Representação do logaritmo natural da velocidade de desenvolvimento da resistência isotérmica, em função, do inverso da temperatura absoluta (ln K vs. 1/T).

Comparando o valor obtido para energia de ativação ( $E_a$ ) da reação de cura, da resina feita com ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos ( $14,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) com os valores das energias de ativação, de resinas convencionais de UF determinadas por *Ferra et al.* (*Ferra et al.* 2011), por este método (usando o ABES e a equação de Arrhenius), o valor obtido neste trabalho obtido  $14,87 \text{ kJ mol}^{-1}$  é diferente do das resinas convencionais de UF, que rondam os  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$ , dependendo do processo de produção. No entanto, há que salientar, que tinha de se fazer mais réplicas no ABES, e melhorar os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) das retas da resistência ao cisalhamento, em função do tempo de prensagem, especialmente, das isotérmicas a  $100 \text{ °C}$  e a  $130 \text{ °C}$  que apresentam conforme Figuras 6.9 e 6.11, valores baixos ( $R^2=0,834$  e  $R^2=0,811$ ), e que seguramente podem ser aperfeiçoados, o que por consequência, afinará a  $E_a$ . No entanto, e dado que não se conhecem trabalhos sobre aproveitamento de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos para resinas a aplicar em madeiras, a determinação da  $E_a$ , apesar de ser ainda uma estimativa bastante grosseira, é um avanço na área dos adesivos.

#### 6.4. Conclusões

1. É possível converter resíduos florestais de *Eucalyptus globulus* liquefeitos (ramos e cascas) em colas para a indústria de madeira e afins. É de salientar, que esta conversão pode constituir um avanço para o desenvolvimento de painéis à base de madeira mais sustentáveis, já que a evolução de painéis mais ecológicos depende do desenvolvimento de resinas amigas do ambiente.
2. Os bioadesivos obtidos de casca e de ramos *Eucalyptus globulus* liquefeitos, exibiram como resistência ao cisalhamento, valores máximos de, 1,65 MPa e 1,94 MPa, respetivamente, estes valores são aceitáveis quando comparados com a uma resina convencional de UF (4,00 MPa).
3. Pela primeira vez, tanto quanto se sabe, com este trabalho estimou-se a energia de ativação ( $E_a$ ), para o bioadesivo resultante do material liquefeito, de ramos de *Eucalyptus globulus* ( $14,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
4. Ficou assim, com este trabalho provado que a produção de colas a partir de resíduos de florestais de *Eucalyptus globulus*, (ramos e cascas) pode ser um caminho viável e promissor, de obter colas amigas do ambiente, em substituição das resinas convencionais com base em formaldeído.

## Capítulo VII - Análise de ciclo de vida

### 7.1. Introdução

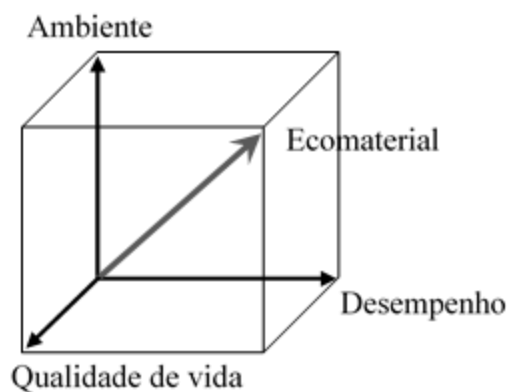
Todos os processos de produção de materiais, incluindo sua utilização, independente do material em causa, têm etapas comuns, como: a extração de materiais; a produção de materiais ou partes; o projeto; a produção; o transporte e a utilização/reparação, fim de vida, e reutilização/reciclagem. (Eco-products Directory 2012). A Figura 7.1 esquematiza as sete etapas do ciclo de vida de um material. Todas estas etapas do ciclo de vida de um material têm impacte sobre o meio ambiente (Ferreira e Alves, 2007).



**Figura 7.1** - Diagrama esquemático das etapas do ciclo de vida de um material. (adaptado de Eco-products Directory 2012).

Minimizar os impactos no ambiente, tais como reduzir as emissões de gases, com efeito estufa, como dióxido de carbono, travar as alterações climáticas, utilizar de forma sustentável os recursos fósseis, resolver o problema do descarte dos materiais e dos resíduos, são preocupações urgentes. Segundo Halada no seu documento de revisão sobre o progresso de ecomateriais para uma sociedade sustentável, no intervalo de tempo de apenas um segundo: uma área de floresta tropical equivalente a 19 campos de

ténis desaparece; 1600 toneladas de gelo derretem na Groenlândia e 720 toneladas de dióxido de carbono são emitidas, devido ao uso dos combustíveis fósseis (Halada, 2013). Estes exemplos são apenas alguns, entre os inúmeros impactos ambientais que acontecem num segundo. Neste contexto, surgiu em 1990, no Japão, o conceito de ecomaterial (Halada, 2013). Os ecomateriais podem ser definidos como materiais que aumentam o desempenho ambiental, reduzindo o seu impacto em todo o seu ciclo de vida, mas mantendo uma função responsável. Na área dos ecomateriais surgem várias categorias de materiais como "materiais que contêm menos substâncias perigosas", "materiais com perfis ambientais verdes", "materiais com maior potencial de reciclagem" e "materiais com maior produtividade de recursos" (Halada, 2013). Em comum, nas várias categorias de ecomateriais devem estar três vetores, são eles: ambiente, desempenho e qualidade de vida (Figura 7.2) (Halada, 2013).



**Figura 7.2** - Diagrama esquemático do conceito de ecomaterial (Halada, 2013).

Atendendo aos três vetores do conceito de ecomaterial, da Figura 7.2, o desenvolvimento de ecomateriais não é de modo algum um retrocesso ou o voltar aos materiais da idade da pedra, mas sim, o projetar materiais que proporcionem ao homem conforto, mas também, materiais com bom desempenho, e sobretudo, materiais mais sustentáveis.

Neste trabalho, sintetizaram-se produtos de valor acrescentado (espumas e bioadesivos) a partir de resíduos florestais de *Eucalyptus globulus*, estes produtos podem, no futuro, ser desenvolvidos, no sentido de virem a ser considerados ecomateriais. Pois qualquer material pode ser classificado como um ecomaterial desde que obedeça às seguintes condições: I- cumpra os requisitos, para os quais foi desenvolvido; II- melhore o seu desempenho ambiental, em comparação, com um material convencional; III- tenha

disponível o seu ciclo de vida, para que possa ser avaliado o aumento da sua eficácia ambiental (Nguyen *et al.* 2005).

Assim neste Capítulo VII- “Análise de ciclo de vida”, os objetivos são:

1. Analisar o ciclo de vida das espumas (E26 e E54) e do bioadesivo obtidos a partir de resíduos florestais, de ramos de *Eucalyptus globulus*, desde o “nascido até à porta do laboratório”.
2. Concluir quais os principais processos utilizados, no laboratório, na síntese das espumas (E26 e da E54) e do bioadesivo, a que mais impactes ambientais conduzem, e em que categorias, esses impactes se inserem.
3. Comparar os impactes ambientais destes produtos de valor acrescentado aqui produzidos, com os impactes ambientais, dos seus congéneres tradicionais, existentes no mercado.
4. Discutir a possibilidade destes produtos de valor acrescentado, aqui produzidos, a partir de resíduos florestais, de ramos de *Eucalyptus globulus*, puderem vir a ser desenvolvidos como ecomateriais.

## **7.2. Material e métodos**

A metodologia adotada neste trabalho é a descrita na série de Normas ISO 14040 (ISO 2006 (a)) e ISO 14044 (ISO 2006 (b)) para a Análise de Ciclo de Vida. De acordo com estas Normas, a Análise de Ciclo de Vida (ACV) é a compilação e avaliação das entradas, saídas e dos potenciais impactes ambientais de um sistema de produto ao longo do seu ciclo de vida, ou seja, no decurso da vida desse produto desde a sua fabricação, utilização, manutenção, e deposição final; incluindo aquisição de matéria-prima necessária para a fabricação do produto (Ferreira, 2004). Um estudo ACV é constituído por 4 fases: Definição do Objetivo e Âmbito do Estudo ACV; Análise do Inventário do Ciclo de Vida (ICV); Avaliação do Impacte do Ciclo de Vida (AICV); e, Interpretação do Ciclo de Vida.

### 7.2.1. Definição do Objetivo e Âmbito do Estudo ACV

O objetivo principal deste estudo é desenvolver uma melhor compreensão dos impactos ambientais associados à produção, em laboratório, das espumas (E26 e E54) de poliuretano (PU) e do bioadesivo, ao longo do ciclo de vida, obtidos a partir de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. São ainda objetivo deste estudo a determinação dos impactos ambientais de produtos, equivalentes aos aqui produzidos e disponíveis no mercado.

Com este estudo pretende-se demonstrar as potencialidades da metodologia ACV no auxílio à produção de produtos mais amigos do ambiente. São contemplados os processos que fazem parte do ciclo de vida dos produtos desde o nascer até a porta do laboratório, “cradle to gate”.

#### 7.2.1.1. Função do sistema e respetivas, unidades funcionais

##### a) Espuma E26 e espuma E54

Como função destas espumas sugere-se a sua utilização em embalagens, empacotamento e acondicionamento de materiais.

##### b) Bioadesivo

Como função deste bioadesivo sugere-se a sua aplicação como cola amiga do ambiente e isenta de formaldeído, para indústria de madeiras e afins.

Definiram-se como unidades funcionais as assinaladas na Tabela 7.1, tendo sido estas consideradas à saída do laboratório.

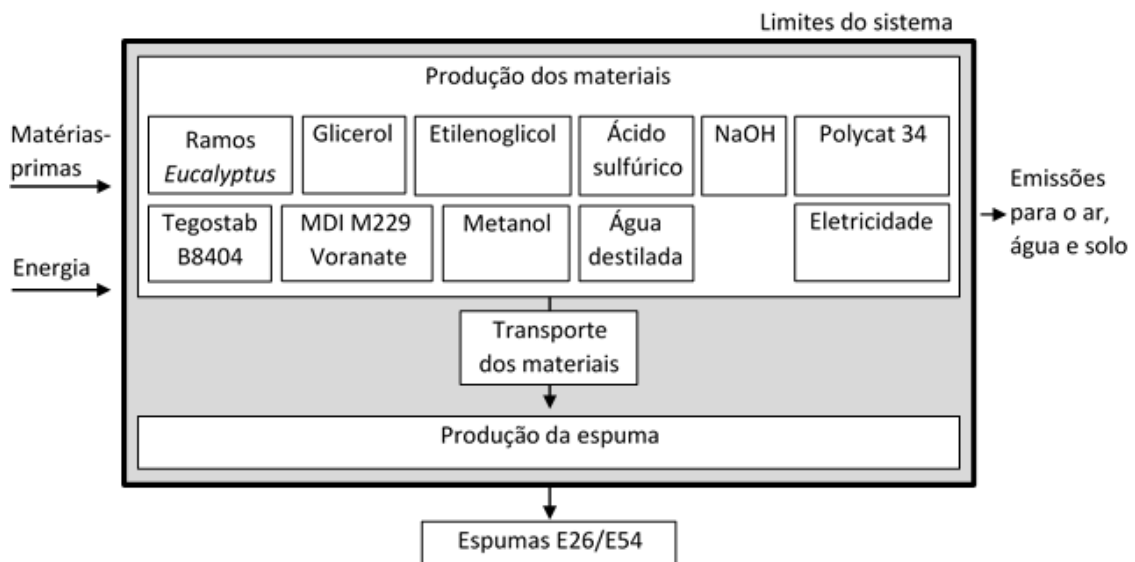
**Tabela 7.1** - Unidade funcional para cada produto de valor acrescentado.

Produto de valor acrescentado	Unidade funcional
Espuma de PU obtida de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos, com código E26.	1,00 kg de espuma E26
Espuma de PU obtida de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos, com código E54.	1,00 kg de espuma E54
Bioadesivo obtido de ramos de <i>Eucalyptus globulus</i> liquefeitos.	1,00 kg de bioadesivo

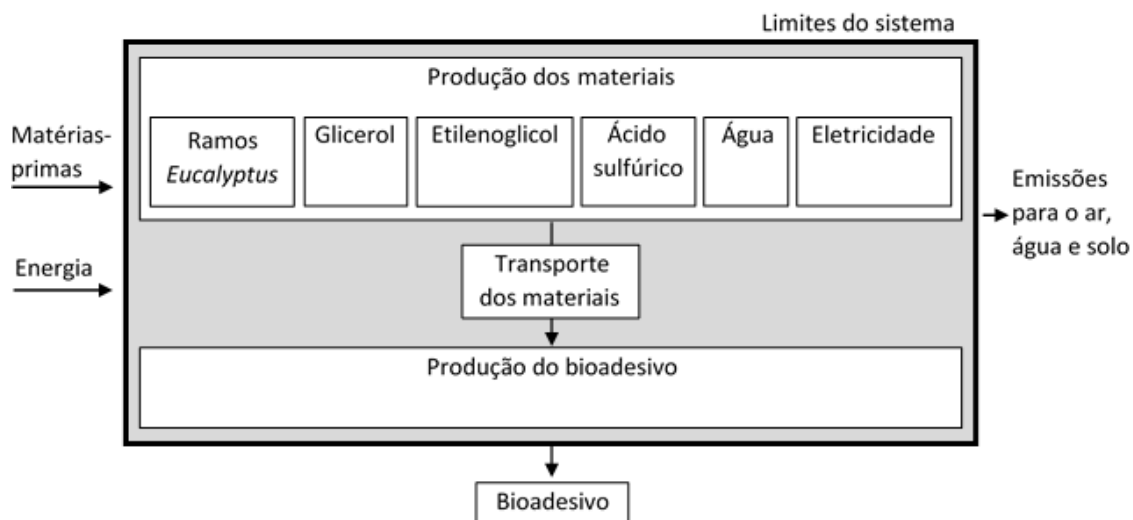
### 7.2.1.2. Limites do sistema

As Figuras 7.3 e 7.4 indicam os processos incluídos nos limites dos sistemas das espumas E26/E54 e do bioadesivo, respetivamente. Deles fazem parte os seguintes estágios:

- Extração das matérias-primas da natureza e produção de energia;
- Utilização das matérias-primas e energia para produção dos materiais;
- Transporte dos materiais do fabricante até à entrada do laboratório;
- Produção;
- Reciclagem dos subprodutos da produção;
- Incineração dos resíduos da produção.



**Figura 7.3** – Limites do sistema para ACV das espumas E26/E54.



**Figura 7.4** – Limites do sistema para ACV do bioadesivo.

### 7.2.2. Análise do Inventário do Ciclo de Vida (ICV)

As Tabelas 7.2, 7.3 e 7.4 apresentam os dados de entrada (inputs) e saída (outputs) dos processos de produção das espumas e do bioadesivo, respetivamente. Para a elaboração deste inventário foram considerados as seguintes informações e/ou pressupostos:

O transporte de todos os recursos materiais em 100 km, num camião de 3,5 a 7,5 toneladas, até ao laboratório, exceto a água destilada que foi obtida no laboratório.

Todo o metanol (200 mL) usado na filtração a vácuo, do licor resultante da liquefação, era reciclado internamente.

Para a estimativa do consumo de eletricidade, considerou-se que para obter 10,0 g de ramos de *Eucalyptus globulus*, em pó, foi necessário moer a biomassa original durante cerca de 3 min, e seguidamente, peneirá-la durante aproximadamente 1,5 min. Teve-se ainda em consideração, as potências elétricas dos aparelhos utilizados, a saber: moinho modelo Fritsh Pulverisette 19 (2200 W); peneiro modelo Retsh 5657 HAAN1 (430 W); reator Parr LKT PED 600 mL (780 W); circulador de refrigeração e aquecimento acoplados ao reator, Julabo solenoid valve control F25\_ME (2000 W + 350 W); bomba de vácuo (180 kW); evaporador rotativo e respetivo banho, modelos Büchi Rotavapor R-200 (Potência 120 W) e Büchi

Heating Bath B-490 (Potência 1400W); estufa Binder modelo FD 53 (1200 W) e misturador IKA Ost Basic Velp Scientifica (30 W).

Para estufa, Binder modelo FD 53, teve-se em consideração que, o respetivo catálogo refere o consumo elétrico 162 Wh/h, para 70°C e 397 Wh/h, para 150°C. Assim e uma vez que a estufa foi programada para funcionar uma noite (12 h), a 105°C, considerou-se o consumo elétrico, médio (279,5 Wh/h = 0,28 kW/h).

Para o circulador de refrigeração e aquecimento, acoplados ao reator, Julabo solenoid valve control F25\_ME, foi considerado apenas o aquecimento do óleo.

Para a estimativa do calor fornecido, ao reator, pelo óleo de aquecimento marca Julabo Thermal HS (Referência 8940102), foi considerado o volume de enchimento máximo de 4,5 L (desprezou-se a expansão com o aquecimento). Utilizaram-se ainda, os valores 0,85 g/cm<sup>3</sup> e 1,6 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, para a densidade e para a capacidade térmica mássica, respetivamente. Estes valores foram estimados, por leitura, nos gráficos fornecidos pelo fabricante, para o óleo Thermal HS, para a temperatura de 150°C.

Para estimativa do volume da amostra inicial de resíduos florestais de ramos de *Eucalyptus globulus* (100 g) utilizou-se o valor 510 kg /m<sup>3</sup> (5.º Inventário Florestal Nacional) para madeira desta espécie.

Para a realização dos balanços mássicos, ao reator Parr LKT PED 600 mL, utilizaram-se as densidades, dos reagentes, para a temperatura de 20.°C. Assim, usaram-se os valores 1,26 g/cm<sup>3</sup>, 1,1132 g/cm<sup>3</sup> e 1,84 g/cm<sup>3</sup>, relativos, respetivamente, ao glicerol, ao etilenoglicol e ao ácido sulfúrico, e desprezou-se a variação da densidade com a temperatura.

**Tabela 7.2** – Entradas e saídas do processo de produção da espuma E26.

Inputs		Outputs	
<b>Recursos materiais e energéticos</b>			
Ramos <i>Eucalyptus globulus</i>	0,257 g ( $5,04 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ) ( $d=510 \text{ kg/m}^3$ )	<b>Produto:</b> espuma E26	4 g
Glicerol	1,460 g	<b>Resíduos/Emissões</b>	
Etilenoglicol	1,290 g	Sólidos resultantes da liquefação (resíduos perigosos)	0,1g
Ácido sulfúrico	0,090 g	CO <sub>2</sub> para a atmosfera	6,77 g
Metanol	5,149 mL*	Metanol	5,149 mL *
NaOH	0,003 g	Água (vapor) para atmosfera)	7,724g
Polycat 34	0,6 g		
Água destilada	7,754 g		
Tegostab B8404	0,14 g		
MDI M229 Voranate	7 g		
Massa total de recursos materiais	18,594 g	Massa total de resíduos e produto	18,594 g
Eletricidade	0,259 kWh		
Transporte em camião 3,5-7,5 t	$1,859 \times 10^{-3} \text{ t. km}$ (massa (ton) x 100 km)		

\* O metanol é reciclado internamente.

No Anexo G, a Figura 7.10, contem um diagrama das entradas e saídas, em que para cada uma, das operações unitárias, do processo de produção da espuma E26, se indica os recursos materiais e energéticos.

**Tabela 7.3** - Entradas e saídas do processo de produção da espuma E54.

Inputs		Outputs	
<b>Recursos materiais e energéticos</b>			
	0,267g	<b>Produto:</b> espuma E54	5,11 g
Ramos <i>Eucalyptus globulus</i>	(5,24x10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> ) (d=510 kg/m <sup>3</sup> )		
Glicerol	0,337 g	<b>Resíduos/Emissões</b>	
Etilenoglicol	2,380 g	Sólidos resultantes da liquefação (resíduos perigosos)	0,08 g
Ácido sulfúrico	0,0934 g	CO <sub>2</sub> para a atmosfera	5,66 g
Metanol	5,345 mL*	Metanol	5,345 mL
NaOH	0,003 g	Água (vapor) para atmosfera)	8,017 mL
Polycat 34	0,6 g		
Água destilada	8,047 g		
Tegostab B8404	0,14 g		
MDI M229 Voranate	7 g		
Massa total de recursos materiais	18, 867 g	Massa total de resíduos e produto	18,867 g
Eletricidade	0,268 kWh		
Transporte em camião 3,5-7,5 t	1,887 x 10 <sup>-3</sup> t. km (massa (ton) x 100 km)		

\*O metanol é reciclado internamente.

A Figura 7.11, do Anexo G, contém um diagrama das entradas e saídas, no qual se indica os recursos materiais, e também, os energéticos, para cada operação unitária, do processo de produção da espuma E54.

**Tabela 7.4** – Entradas e saídas do processo de produção do bioadesivo.

Inputs		Outputs	
<b>Recursos materiais e energéticos</b>			
Ramos <i>Eucalyptus globulus</i>	10 g ( $1,96 \times 10^{-5} \text{m}^3$ ) ( $d=510 \text{ kg/m}^3$ )	<b>Produto:</b> bioadesivo	407,8 g
Glicerol	45 mL ( $\times 1,26 \text{ g/cm}^3$ ) = 56,7 g	<b>Resíduos:</b>	
Etilenoglicol	45 mL ( $\times 1,11 \text{ g/cm}^3$ ) = 50 g	Sólidos resultantes da liquefação (resíduos perigosos)	3,7833 g
Ácido sulfúrico	1,9 mL ( $\times 1,84 \text{ g/cm}^3$ ) = 3,5 g	Filtrado (água, açúcares e outras moléculas polares)	232728,7 g
Metanol	200 mL*	Metanol	200 mL*
Água destilada	233020 mL		
Massa total de recursos materiais	120,2 g 233140,2 g **(massa total com água)	Massa total de resíduos e produto	233140,28 g
Eletricidade	9,2 kWh		
Transporte em camião 3,5-7,5 t	0,012t. km (massa (ton) x 100 km)		

\* O metanol é reciclado internamente. \*\* A água não entrou no transporte, dado que foi obtida no laboratório.

A Figura 7.12, do Anexo G, contém um diagrama das entradas e saídas, no qual se indica os recursos materiais e energéticos, para cada operação unitária, do processo de produção do bioadesivo.

Considerou-se ainda que os processos de produção dos materiais, da eletricidade e o processo de transporte necessários à produção das espumas de poliuretano (E26 e E54) e do bioadesivo, assim como os processos de tratamento dos resíduos, são equivalentes aos registados na Tabela 7.5 e Tabela 7.6, e disponíveis na base de dados Ecoinvent existente no software SimaPro 8.4.0.

**Tabela 7.5** – Materiais/energia/transporte e respetivos produtos equivalentes na base de dados Ecoinvent 3.

<b>Material / Energia / Transporte</b>	<b>Produto equivalente na base de dados Ecoinvent 3</b>
Ramos de <i>Eucalyptus globulus</i>	Residual hardwood, wet {GLO}  market for   Alloc Def, U
Glicerol	Glycerine {GLO}  market for   Alloc Def, U
Etilenoglicol	Ethylene glycol {GLO}  market for   Alloc Def, U
Ácido sulfúrico	Sulfuric acid {GLO}  market for   Alloc Def, U
NaOH	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}  market for   Alloc Def, U
Metanol	Methanol, from synthetic gas, at plant/CH U
Polycat 34 (catalisador)	Trimethylamine {GLO}  market for   Alloc Def, U
Água destilada	Water, ultrapure {GLO}  market for   Alloc Def, U
Tegostab B8404 (surfactante)	Silicone product {GLO}  market for   Alloc Def, U
MDI M229 Voranate	Phenyl isocyanate {GLO}  market for   Alloc Def, U
Eletricidade	Electricity, low voltage {PT}  market for   Alloc Def, U
Transporte dos materiais	Transport, freight, lorry 3.5-7.5 metric ton, EURO6 {GLO}  market for   Alloc Def, U

Supõe-se ainda que os resíduos produzidos serão tratados de acordo com o registado na Tabela 7.6.

**Tabela 7.6** - Tratamento dos resíduos.

<b>Resíduos</b>	<b>Processo de tratamento de resíduos</b>
Restantes resíduos	Hazardous waste, for incineration (CH) / treatment of hazardous waste, hazardous waste incineration / Alloc Def, U

### 7.2.2.1. Cálculo dos dados

Os dados foram calculados com a ajuda do software SimaPro 8.4 (simapro.com). A escolha deste software prendeu-se com o facto de ser o software de ACV líder mundial, com uma reputação de 25 anos na indústria e academia, em mais de 80 países.

### 7.2.2.2. Alocação de fluxos

A produção em laboratório das espumas de PU e do bioadesivo é um processo unitário, pelo que todas as entradas e saídas (resíduos e emissões) foram alocadas aos respetivos produtos produzidos (conforme Figuras 7.10, 7.11 e 7.12, do Anexo G).

Relativamente aos processos de produção de materiais equivalentes da Tabela 7.5, os métodos de alocação utilizados estão descritos na base de dados Ecoinvent.

## 7.3. Resultados e discussão

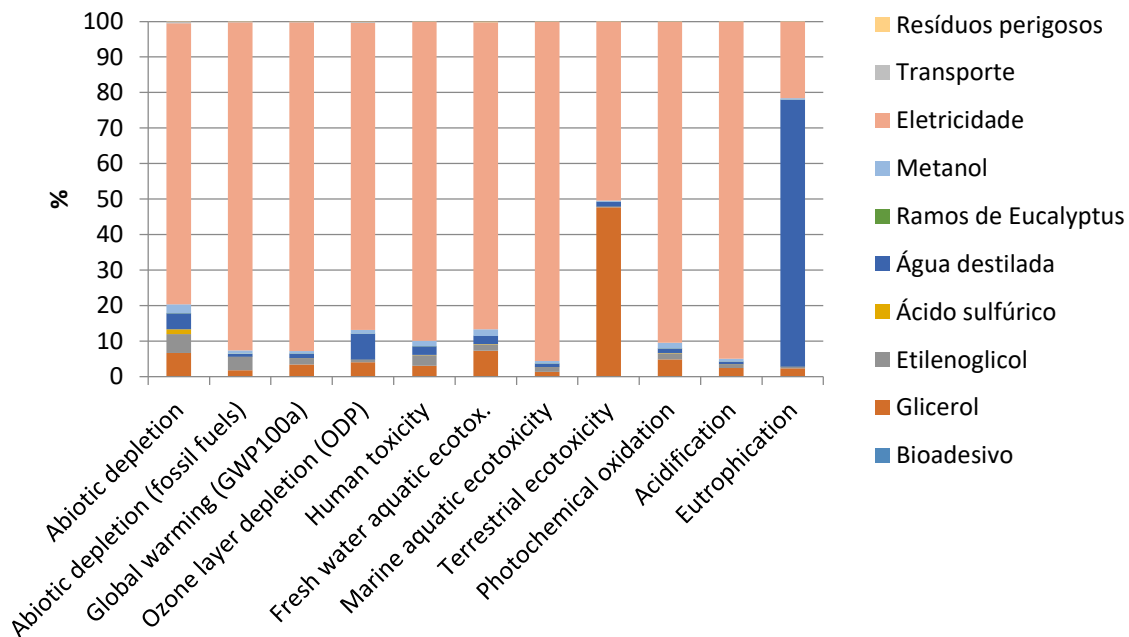
### 7.3.1. Avaliação de Impacte do Ciclo de Vida (AICV)

O método escolhido para a avaliação de impacte foi o CML-IA baseline V3.04 / World 2000 (Pré, 2017), com 10 categorias de impacte, disponível no software SimaPro 8.4. A razão desta escolha, reside no facto de este ser um dos primeiros métodos a ser utilizado em estudos ACV, sendo baseado na chamada abordagem orientada para o ponto intermédio (abordagem orientada para o problema) e nas melhores práticas disponíveis.

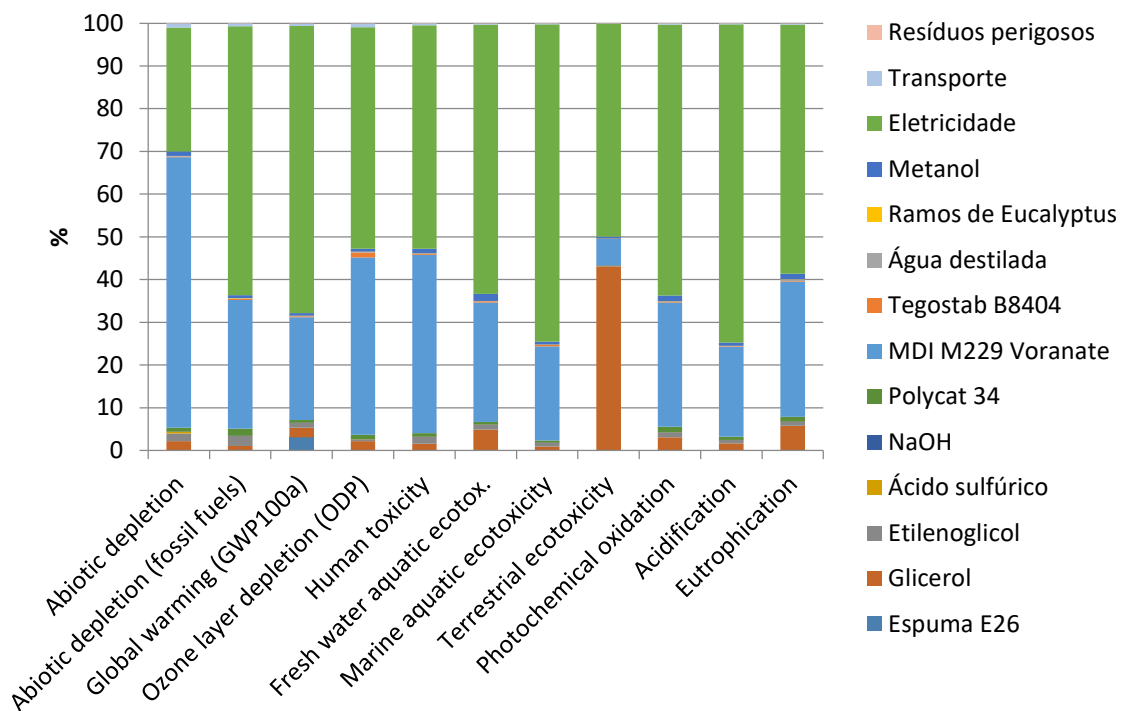
A Tabela 7.7 e as Figuras 7.5, 7.6 e 7.7, representam o Perfil Ambiental das espumas e o do bioadesivo, e corresponde à fase de caracterização da AICV.

**Tabela 7.7** – Impactes Ambientais das espumas e do bioadesivo (Method: CML-IA baseline V3.04/World 2000/Characterization).

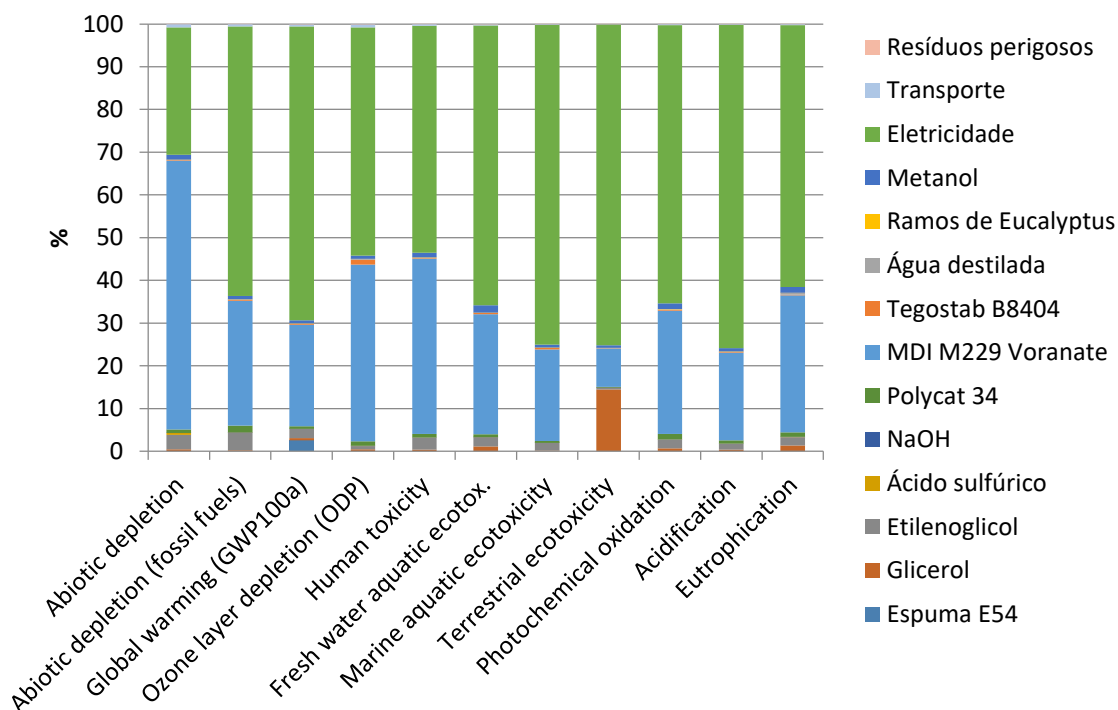
Impact category	Unit	Bioadesivo	Espuma E26	Espuma E54
Abiotic depletion	kg Sb eq	1,89E-05	1,18E-04	1,17E-04
Abiotic depletion (fossil fuels)	MJ	1,62E+02	5,46E+02	5,53E+02
Global warming (GWP100a)	kg CO2 eq	1,37E+01	4,33E+01	4,29E+01
Ozone layer depletion (ODP)	kg CFC-11 eq	1,28E-06	4,88E-06	4,80E-06
Human toxicity	kg 1,4-DB eq	3,95E+00	1,55E+01	1,55E+01
Fresh water aquatic ecotox.	kg 1,4-DB eq	3,31E+00	1,04E+01	1,01E+01
Marine aquatic ecotoxicity	kg 1,4-DB eq	1,61E+04	4,76E+04	4,79E+04
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DB eq	1,68E-01	3,90E-01	2,62E-01
Photochemical oxidation	kg C2H4 eq	3,99E-03	1,31E-02	1,29E-02
Acidification	kg SO2 eq	9,34E-02	2,73E-01	2,72E-01
Eutrophication	kg PO4--- eq	7,36E-02	6,25E-02	6,03E-02



**Figura 7.5** - Perfil Ambiental do bioadesivo (Method: CML-IA baseline V3.04/World 2000/Characterization).



**Figura 7.6** - Perfil Ambiental da espuma E26 (Method: CML-IA baseline V3.04/ World 2000 / Characterization).



**Figura 7.7** - Perfil Ambiental da espuma E54 (Method: CML-IA baseline V3.04 / World 2000/Characterization).

### 7.3.2. Interpretação do Ciclo de Vida

Da análise do perfil ambiental do bioadesivo, da Figura 7.5, constata-se que os três processos que apresentam uma contribuição significativa são, o consumo de glicerol, de água destilada e de eletricidade. Estes processos contribuem para todas as categorias de impacto. Relativamente ao glicerol, varia de um máximo de 48% para a “Terrestrial ecotoxicity” e de um mínimo de 1,4% para a “Marine aquatic ecotoxicity”; no caso do consumo de água destilada, oscila de um máximo de 75 % para a “Eutrophication” e de um mínimo de 0,8% para a “Abiotic depletion (fossil fuels)” e no que concerne à eletricidade, varia de um máximo de 95% para a “Acidification” e um mínimo de 22 % para a “Eutrophication”.

Relativamente à análise do perfil ambiental da espuma E26, da Figura 7.6 constata-se que os dois processos que apresentam uma contribuição significativa, em todas as categorias de impacto, são o consumo de eletricidade e o consumo de MDI M229

Voranate. A eletricidade contribui para todas as categorias de impacto, oscilando entre um máximo de 74,5% para a “Acidification”, e o mínimo de 29,0% para a “Abiotic depletion”. Quanto ao consumo de MDI M229 Voranate, observa-se também, que contribui, também para todas as categorias de impacto, oscilando entre um máximo de 63,3% para a “Abiotic depletion”, e o mínimo de 6,2 % para a “Terrestrial ecotoxicity”. Outro processo que se destaca no perfil ambiental da espuma E26 é o consumo de glicerol, com 43,1% na categoria “Terrestrial ecotoxicity”.

De modo análogo, também, pela análise do perfil ambiental da espuma E54, da Figura 7.7 se concluiu que o consumo de eletricidade e o consumo de MDI M229 Voranate, mais uma vez, são os processos que mais contribuem para todas as categorias de impacto. Para a eletricidade registou-se um máximo de um máximo de 75,6% para a “Acidification”, e o mínimo de 29,8% para a “Abiotic depletion”. Relativamente ao consumo de MDI M229 Voranate que contribui, também para todas as categorias de impacto, os valores variam de um máximo de 62,8% para a “Abiotic depletion”, e o mínimo de 9,0% para a “Terrestrial ecotoxicity”. No perfil ambiental desta espuma verifica-se que o consumo de glicerol apresenta 14,5 % na categoria “Terrestrial ecotoxicity”.

Como era de esperar, comparando o perfil ambiental da espuma E26, com o da espuma E54, verifica-se que a menor quantidade usada de glicerol na espuma E54 teve como consequência uma diminuição na percentagem relativa à “Terrestrial ecotoxicity” (de 43,1% para 14,5%).

No Anexo H, Figura 7.13, mostra-se o perfil ambiental de uma espuma de PU convencional. À semelhança dos perfis ambientais das espumas E26 e E54, a espuma de PU convencional apresenta um perfil ambiental no qual o consumo de eletricidade e o consumo de MDI são os processos que mais contribuem para todas as categorias de impacto exceto para “Photochemical oxidation” que é o processo de produção da espuma. Da análise deste perfil verifica-se ainda que o poliálcool de poliéter, usado tradicionalmente, na síntese de espumas de PU tem consequências em várias categorias de impactos ambientais. Dos quais se destacam em ordem decrescente: “Eutrophication” (46, 8%); “Abiotic depletion” (30,6%); “Abiotic depletion (fossil fuels)” (28,6%); “Global warming” (26,4%); “Acidification” (23,3%); “Human toxicity” (9,6%) e “Marine aquatic ecotoxicity” (9,0%). Assim, a substituição do poliálcool de poliéter

tradicional, por um polioli resultante da liquefação de biomassa de ramos de *Eucalyptus globulus* diminuirá consideravelmente estes impactos ambientais. Na Figura 7.8 apresenta-se uma possível ficha de um eventual ecomaterial que pode vir a ser desenvolvido, no futuro, com base nas espumas de poliuretano produzidas neste trabalho a partir de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. Para a elaboração da Figura 7.8 seguiu-se como linhas de orientação, as regras do Diretório de 2012 de Eco-Produtos, bem como a sua simbologia (Anexo I).

De modo análogo, no Anexo H, tem-se, na Figura 7.14 o perfil ambiental de bioadesivo convencional de ureia-formaldeído, que se encontra na base de dados USLCI, disponível no software SimaPro. Destaca-se, nessa Figura 7.14, que o metanol é o processo que mais contribui para todas as categorias de impacto exceto para “Ozone layer depletion” e para “Eutrophication”, estas são principalmente devidas ao transporte dos materiais. O processo de produção da resina ureia-formaldeído tem impactos consideráveis em três categorias de impactos, “Fresh water aquatic ecotoxicity” (35%); “Terrestrial ecotoxicity” (21%) e na “Photochemical oxidation” (5%). Assim a substituição da ureia-formaldeído, por um bioadesivo de resultante da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus* mitigará, certamente, estes impactos ambientais, pelo que no futuro pode vir a ser desenvolvido um ecomaterial, com base no bioadesivo aqui sintetizado, a partir de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. Na Figura 7.9 apresenta-se uma possível ficha desse eventual ecomaterial, elaborada com base nas regras do Diretório de 2012 de Eco-Produtos, bem como a sua simbologia (Anexo I).

*Espumas de poliuretano (PU) mais amigas do ambiente***Desempenho Ambiental**

Espumas de poliuretano sintetizadas a partir de resíduos florestais (ramos e cascas) de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. Reduzem a dependência de combustíveis fósseis, uma vez que para sua produção se utiliza o poliól resultante da liquefação desta biomassa. Estas espumas contribuem para a mitigação e valorização destes resíduos florestais.

**Desempenho do produto**

Estas espumas de PU são mais amigas do ambiente e têm módulo de compressão superior às espumas convencionais de PU (cerca de 1691,3 kPa) e aceitável resistência à compressão (10%) = 107, 6 kPa.

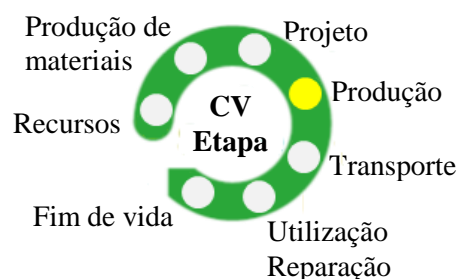
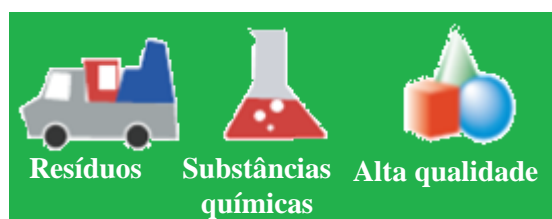
Como função destas espumas sugere-se a sua utilização em embalagens, empacotamento e acondicionamento de materiais.



**Figura 7.8** - Ficha do ecomaterial espumas de PU obtidas de ramos de *Eucalyptus Globulus* liquefeitos.

*Adesivo amigo do ambiente para madeiras***Desempenho Ambiental**

Resina sintetizada a partir de resíduos florestais de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos. Não contém formaldeído substância classificada como uma substância tóxica e cancerígena pela Environmental Protection Agency (EPA) em 2008. Este bioadesivo contribuiu para a mitigação e valorização destes resíduos florestais.

**Desempenho do produto**

Testes em ABES (Automated Bonding Evaluation System) revelam ser eficaz na colagem de tiras de folheados de faia (*Fagus sylvatica*)

Este adesivo tem uma resistência ao cisalhamento de 1,94 MPa, que corresponde a cerca de 50% da resistência ao cisalhamento das resinas convencionais de UF.

Como função deste bioadesivo sugere-se a sua aplicação como cola amiga do ambiente e isenta de formaldeído, na indústria de madeiras e afins.



**Figura 7.9** – Ficha do ecomaterial bioadesivo obtido de ramos de *Eucalyptus Globulus* liquefeitos.

#### 7.4. Conclusões

1. Da análise do ciclo de vida das espumas de PU (E26 e E54) e do bioadesivo, obtidos a partir de resíduos florestais de ramos de *Eucalyptus globulus*, desde o “nascer até à porta do laboratório”, concluiu-se ser o consumo de “Eletricidade” e o consumo de “MDI M229 Voranate” os processos que mais contribuem para todas as categorias de impactes ambientais.
2. Na produção do bioadesivo, no laboratório, destacam-se, ainda o processo de produção do glicerol, com impactes nas categorias, “Terrestrial ecotoxicity”.
3. Na produção das espumas de PU, no laboratório, salientam-se, também, dois processos, o glicerol e o MDI M229 Voranate com impactes nas categorias, “Terrestrial ecotoxicity” e “Ozone layer depletion”, respetivamente.
4. O poliálcool de poliéter utilizado no fabrico das espumas de PU tradicionais, tem impactes ambientais nas categorias “Eutrophication”; “Abiotic depletion” “Abiotic depletion (fossil fuels)”; “Global warming”; “Acidification”; “Human toxicity” e “Marine aquatic ecotoxicity”. Portanto, a substituição deste poliálcool tradicional pelo biopoliálcool resultante da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus* será, certamente, um modo de mitigar estes impactes.
5. No processo industrial de fabrico de resinas de ureia- formaldeído (UF), o metanol é o material que mais contribui para todas as categorias de impacto exceto para “Ozone layer depletion” e para “Eutrophication”, estas são principalmente devidas ao transporte dos materiais. Esta conclusão vem reforçar os cuidados que se devem ter no manuseamento e utilização deste composto químico.
6. A resina de UF utilizada no fabrico de adesivos tradicionais tem impactes bastante consideráveis em, pelo menos, três categorias de impactes: “Fresh water aquatic ecotoxicity”; “Terrestrial ecotoxicity” e “Photochemical oxidation”. A substituição, total ou parcial da UF, por um bioadesivo resultante da liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*, minimizará estes efeitos nefastos.

7. Será possível, no futuro, aperfeiçoar quer o bioadesivo, quer as espumas de PU, aqui produzidas, no sentido de se desenvolverem autênticos ecomateriais partir de resíduos florestais de ramos de *Eucalyptus globulus*.

## Conclusões Finais

Com este trabalho ficou provado que a partir de resíduos florestais de *Eucalyptus globulus* (casca e ramos) é possível desenvolver ecomateriais, como as espumas de PU (sem polióis de poliéter) e os bioadesivos (sem ureia-formaldeído).

Estes futuros ecomateriais revestem-se dos seguintes aspetos positivos:

1. Têm perfis ambientais mais verdes, que os seus congéneres tradicionais.
2. São obtidos a partir de resíduos (florestais).
3. São conseguidos a partir de recursos renováveis (biomassa) e não a partir de recursos não renováveis (fósseis).
4. São mais sustentáveis que os seus congéneres tradicionais.
5. Têm desempenho bom/aceitável, quando comparado o seus congéneres tradicionais.
6. Contém menor quantidade de substâncias perigosas, que os seus congéneres tradicionais.

Este trabalho demonstrou que se pode mudar do paradigma, em que todos produtos e processos têm como base a refinaria e o petróleo, para o paradigma da biorrefinaria. Neste contexto, a ecovalorização de resíduos florestais de *Eucalyptus globulus* reveste-se de enorme importância, pois esta espécie, em Portugal sustenta a fileira da pasta e do papel. Assim, o desenvolvimento de produtos de valor acrescentado a partir de resíduos de *Eucalyptus globulus*, como ramos ou cascas sobrantas, da indústria do papel, ou da limpeza da floresta, é crucial para uma ecologia industrial e também, para economia circular, em que, não há resíduos sem valorização, mas sim uma utilização integral de recursos.

Por fim, cabe salientar que no âmbito deste trabalho foram escritas duas publicações, “Liquefação de resíduos florestais” e “Sustainable use of *eucalyptus globulus* residues for polyurethane foam production” (Anexo J). Estas publicações foram divulgadas, respetivamente, no 8º Congresso Florestal Nacional, que decorreu de 11 a 14 de outubro, em Viana do Castelo e na terceira conferência, alusiva à temática “Wood modification & applications”, realizada em Kuch, na Áustria, de 14 a 15 de setembro.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## Bibliografia do Capítulo II

- Akash, Bilal. (2015). **Thermochemical Depolymerization of Biomass**. The 5th International Conference on Sustainable Energy Information Technology. Procedia Computer Science, Vol. 52, pp. 827-834.
- Almeida, Paula. (2006). **Estudo da influência da temperatura e do tempo de prensagem nas características físicas mecânicas, de diferentes tipos de MDF aquando do seu revestimento por prensagem**. (Dissertação de Mestrado). Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Baeza, Jaime; Freer, Juanita. **8- Chemical Characterization of Wood and its componentes**. Hon, David N.-S.; Shiraishi, Nobuo. (2000). *Wood and cellulosic chemistry, revised and expanded*. (pp 275- 384) New York: Marcel Dekker.
- Baptista, Isabel. (2015). **Caracterização da casca da teca (*Tectona grandis* L.f) como potencial fonte de produtos de valor acrescentado**. (Dissertação de Mestrado). Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.
- Baptista, Maria Eduarda Alves. (2013). **Ultrafiltração de extrato de casca de *Eucalyptus globulus* para recuperação de compostos polifenólicos**. (Dissertação de Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Brand, Martha Andreia; Muñiz, Graciela Inês Bolzon. (2012). **Influência da Época de Colheita e da Estocagem na Composição Química da Biomassa Florestal**. Floresta e Ambiente, Vol. 19 (1), pp. 66-78.
- Domingos, I.; Cruz-Lopes, L.; Ferreira, J.; Pereira, Helena; Esteves, Bruno. (2013). **Variação da composição química de *Eucalyptus globulus* com a idade**. 7º Congresso Florestal Nacional. “Florestas – Conhecimento e Inovação”, pp. 54-59.
- Domingues, R. M. A.; Sousa, G. D. A. ; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. Pascoal. (2010). ***Eucalyptus globulus* biomass residues from pulping industry as a source of high value triterpenic compounds**. Industrial Crops and Products, Vol. 31, pp. 65-70.
- Domingues, R. M. A.; Sousa, G. D. A.; Silva, C.M.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. Pascoal. (2011). **High value triterpenic compounds from the outer barks of several *Eucalyptus* species cultivated in Brazil and in Portugal**. Industrial Crops and Products, Vol. 33, pp. 158-164.
- Ennaert, This; Aelst, Joost Van; Dijkmans, Jan; Clercq, Rik De; Schutyser, Wouter; Dusselier, Michiel; Verboekend, Danny; Sels, Bert F. (2016). **Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass**. Chem. Soc. Rev., Vol. 45, pp. 584-611.
- Esteves, B.; Domingos, I.; Lopes, L. Cruz; Ferreira, Viana, H.; Pereira, H. (2013). **Variação transversal da composição química de árvores de *Eucalyptus globulus* com 15 anos de idade**. 7º Congresso Florestal Nacional. “Florestas – Conhecimento e Inovação”, pp.107-112.

Esteves, Bruno; Graça, José; Pereira, Helena. (2008). **Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood.** *Holzforschung*, Vol. 62, pp. 344-351.

Evtuguin, Dmitry. V.; Pascoal Neto C..(2007). **Recent advances in eucalyptus Wood chemistry: structural Features through the prism of Technological response.** 3th International colloquium on eucalyptus pulp. Belo Horizonte, Brasil.

Evtuguin, Dmitry; Freire, Carmen; Pascoal, Neto; Pinto, Paula; Silvestre, Armando. **Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento.** *Pasta e papel*, Vol.7, pp. 32-42.

Faria, Fernando. (2010). **Aplicação de lenhinas em sistemas sensoriais.** (Dissertação de Mestrado). Universidade de Aveiro.

Gomes, Teresa. (2014). **Extração de xilanas de pasta branca kraft do *E. globulus*.** (Dissertação de Mestrado). Universidade de Aveiro.

Gominho, Jorge; Lourenço, Ana; Miranda, Isabel; Pereira, Helena. (2012, 28 January). **Chemical and fuel properties of stumps biomass from *Eucalyptus globulus* plantations.** *Industrial Crops and Products*, Vol. 39, pp.12-16.

Jansson, Marianne; Nilvebrant, Nils-Olof. **7- Wood Extractives.** Gellerstedt, Göran; Henriksson, Gunnar; Monica, Ek. (2009) *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*. (pp 147- 173). Stockholm: Gruyter.

Kilulya Kessy F.; Msagatia, Titus A.M.; Mambaa, Bhekie B.; Ngila, J. Catherine;. Bush, Tamara. (2014, 28 March). **Effect of site, species and tree size on the quantitative variation of lipophilic extractives in *Eucalyptus* woods used for pulping in South Africa.** *Industrial Crops and Products*, Vol. 56, pp. 166-174.

Lupoi, Jason S; Singh, Seema; Robert J.; Parthasarathi, Ramakrishnan; Simmons, Blake A.. (2015, 19 May). **Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 49, pp. 871-906.

Mahmood, Nubla; Yuan, Zhongshun; Schmidt, John; Xu, Chunbao (Charles). (2016, 6 February). **Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 60, pp. 317- 329.

Mateus, Maria Margarida; Guerreiro, Dinis; Ferreira, Olga; Bordado, João Carlos; Santos, Rui Galhano. (2017). **Heuristic analysis of *Eucalyptus globulus* bark depolymerization via acid-liquefaction.** *Cellulose*, Vol. 24, pp. 659-668.

Melo, Marcelo M.R.; Oliveira, Eduardo L.G.; Silvestre, Armando J.D.; Silva, Carlos M.. (2012). **Supercritical fluid extraction of triterpenic acids from *Eucalyptus globulus* bark.** *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 70, pp.137-145.

Miranda, Isabel; Gominho, Jorge; Mirra, Inês; Pereira, Helena. (2013). **Fractioning and chemical characterization of barks of *Betula pendula* and *Eucalyptus globulus*.** *Industrial Crops and Products*, Vol.41, pp 299-305.

Miranda, Isabel; Gominho, Jorge; Pereira, Helena (2012) **Incorporation of bark and tops in Eucalyptus globulus wood pulping**. *BioResources*, Vol. 7, pp. 4350-4361.

Mirra, Inês (2011). **Influência das diferentes granulometrias na composição química das cascas de *Eucalyptus globulus* Labill., *Betula pendula* Roth, *Picea abies* (L.) Karst., *Pinus sylvestris* L. e *Pinus pinea* L.** (Dissertação de Mestrado) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Mota, Maria (2011). **Extracção em base aquosa de compostos polares da casca de *Eucalyptus globulus* na perspectiva da sua recuperação** (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Neiva, Duarte; Fernandes, Luís; Araújo, Solange; Lourenço, Ana; Gominho, Jorge; Simões, Rogério; Pereira, Helena. (2014, 27 December). **Chemical Composition and kraft pulping potential of 12 eucalypt species**. *Industrial Crops and Products*, Vol. 66, pp. 89-95.

Pan, Hui. (2011, 19 May). **Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, pp. 3454-3463.

Patinha, D.J.S.; Domingues, R.M.A.; Villaverde, J.J.; Silva, A.M.S.; Silva, C.M.; Freire, C.S.R.; Neto, C. Pascoal.; Silvestre A.J.D.. (2013). **Lipophilic extractives from the bark of *Eucalyptus grandis x globulus*, a rich source of methyl morolate: Selective extraction with supercritical CO<sub>2</sub>**. *Industrial Crops And Products*, Vol. 43, pp. 340-348.

Pereira, Helena. (1988). **Variability in the chemical composition of plantation eucalypts (*Eucalyptus globulus* Labill)**. *Wood Fiber Science*, Vol. 20, no.1, pp. 82-90.

Raquez, J.-M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P..(2010) **Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review**. *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, pp. 487-509.

Rowell, Roger M. (2005), *Handbook of Wood Chemistry And Wood Composites*, CRC Press, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida.

Sakai, K. **7- Chemistry of bark**. Hon, David N.-S.; Shiraishi, Nobuo. (2000). *Wood and cellulosic chemistry, revised and expanded*. (pp 243- 274) New York: Marcel Dekker.

Santos, Sónia A. O.; Vilela, Carla; Domingues, Rui M. A.; Oliveira, Cátia S.D.; Villaverde, Juan J; Freire, Carmen S.R.; Neto, Carlos Pascoal; Silvestre, Armando J.D. (2017). **Secondary metabolites from *Eucalyptus grandis* wood cultivated in Portugal, Brazil and South Africa**. *Industrial Crops and Products*, Vol. 95, pp. 357-364.

Silva, Maria Emília. (2010). **Composição química da madeira**. Apontamentos de Tecnologia dos produtos florestais, Universidade de Trás dos Montes e Alto Douro (UTAD).

Sjöström, Eero. (1992). *Wood Chemistry fundamentals and applications*. Second edition. **Chapter 4- Lignin** (pp. 71- 89) California: Academic Press. Espoo, Finland.

Sjöström, Eero. (1992). *Wood Chemistry fundamentals and applications*. Second edition. **Chapter 5- Extractives**. (pp. 90 - 108) California: Academic Press. Espoo, Finland.

Sjöström, Eero. (1992). *Wood Chemistry fundamentals and applications*. Second edition. **Chapter 6- Bark**. (pp. 109-164) California: Academic Press. Espoo, Finland.

Stéphanie, Laurichesse; Avérous, Luc. (2014). **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers**. Progress in Polymer Science, Vol. 39, pp. 1266-1290.

Umezawa, Toshiaki. **6-Chemistry of Extractives** Hon, David N.-S.; Shiraishi, Nobuo. (2000) *Wood and cellulosic chemistry, revised and expanded*. (pp. 213- 242) New York: Marcel Dekker.

Vázquez G.; Fontenla E.; Santos J.; Freire, M.S.; González-Álvarez J.; Antorrena G.. (2008, 16 March). **Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts**. Industrial Crops and Products, Vol. 28, no.3, pp. 279-285.

### Bibliografia do Capítulo III

- Braz, Ana; Mateus, M. Margarida; Correia, M. Joana N.; Bordado, João M.. (2015, June). **Pine Sawdust Liquefaction**. Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa.
- Briones, Rodrigo; Torres, Layla; Saravia, Yanina; Serrano, Luis; Labili, Jalel. (2015). **Liquefied agricultural residues for film elaboration**. Industrial Crops and Products, Vol. 78, pp. 19-28.
- Carvalho, Ricardo; Mateus, M. Margarida; Santos, Rui Galhano. (2014). **Cork Liquefaction: Improvement of the Process and its Application on Adhesives Formulation**. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Chen, F. G.; Xie, H.L.. (2005). Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 25(4), 86-90.  
Disponível em <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.22370/abstract>
- Cruz-Lopes, Luísa; Silva, Hugo Costa; Domingos, Idalina; Ferreira, José; Lemos, Luís Teixeira; Esteves, Bruno. (2016). **Optimization of *Quercus Cerris* Bark Liquefaction**. World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering. Vol.10, No: 8.
- D'Souza, Jason and Yan, Ning. (2013). **Producing Bark-based Polyols through Liquefaction: Effect of Liquefaction Temperature**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. Vol. 1(5), pp. 534-540.
- Ertaş, Murat; Fidan, M. Said; Alma, Mehmet Hakki. (2014). **Preparation and characterization of biodegradable rigid polyurethane foams from the liquefied eucalyptus and pine woods**, Wood research, Vol. 59 (1), pp. 97-108.
- Esteves, Bruno; Dulyanskaa, Yuliya; Costa, Catarina; Vicente, José; Domingos, Idalina; Pereira, Helena; Lemos, Luís Teixeira; Cruz-Lopes, Luísa; (2017). **Low temperature liquefaction of cork for polyurethane foam production**. BioResources 12(2), 2339-2353.
- Esteves, Bruno; J. Martins; Lopes, Luísa Paula Cruz. (2013). **Otimização da Liquefação da Madeira de *Pinus pinaster* com Poliálcoois**. Silva Lusitana, nº Especial: 177 -183.
- Hassan, El-barbary M.; Nadia, Shukry. (2008). **Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues**. Industrial crops and products, Vol. 27, pp. 33-38.
- Hu, Shengjun; Wan, Caixia; Li, Yebo. (2012). **Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw**. Bioresource Technology, Vol.103, pp. 227-233.
- Hu, Shengjun; Li, Yebo. (2014 a). **Polyols and Polyurethane Foams from Acid-Catalyzed Biomass Liquefaction by Crude Glycerol: Effects of Crude Glycerol Impurities**. Journal off Applied Polymer Science. 40739.

Hu, Shengjun; Li, Yebo. (2014 b). **Polyols and polyurethane foams from base-catalyzed liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol: Effects of crude glycerol impurities.** *Industrial Crops and Products*, Vol.57, pp. 188-194.

Hu, Shengjun; Li, Yebo. (2014 c). **Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams.** *Bioresource Technology*, Vol. 161, pp. 410-415.

Huang, Xing-Yan; Li, Feng; Xie, Jiu-Long; Hoop, Cornelis F.; Hse, Chung-Yun; Qi, Jin-Qiu; Xiao, Hui. (2017). **Microwave-assisted Liquefaction of Rape Straw for the Production of Bio-oils.** *BioResources*, Vol. 12 (1), pp. 1968-1981.

Huang, Yao-Bing; Fu, Yao. (2013). **Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts.** *The Royal Society of Chemistry, Green Chem.*, Vol.15, pp. 1095-1111.

Jin, Yanqiao; Ruan, Xuemin; Cheng, Xiansu; Lü, Qiufeng. (2011). **Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol.** *Bioresource Technology*, Vol.102, pp. 3581- 3583.

Jo, Yoon Ju; Ly, Hoang Vu; Kim, Jinsoo; Kim, Seung-Soo; Lee, EunYeol. (2015, 22 April). **Preparation of biopolyol by liquefaction of palm kernel cake using PEG#400 blended glycerol.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 29, pp. 304-313.

Kim, Keon Hee; Jo, Yoon Ju; Lee, Choul Gyun; Lee, EunYeol. (2015). **Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol.** *Algal Research*, Vol. 12, pp. 539-544.

Kosmela, Paulina; Hejna, Aleksander; Formela, Krzysztof; Haponiuk, Józef T.; Piszczyk, Łukasz. (2016). **Biopolyols obtained via crude glycerol-based liquefaction of cellulose: their structural, rheological and thermal characterization.** *Cellulose*, Vol. 23, pp. 2929-2942.

Kunaver, Matjaz; Jasiukaityte, Edita; Cuk, Natasa. (2012). **Ultrasonically assisted liquefaction of lignocellulosic materials.** *Bioresource Technology*, Vol. 103, pp. 360-366.

Laurichesse, Stéphanie; Avérous, Luc. (2014). **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers.** *Progress in Polymer Science*, Vol.39, pp. 1266-1290.

Mateus, Maria Margarida; Acero, Noemi Finez; Bordado, João Carlos; Santos, Rui Galhano. (2015, 15 May). **Sonication as a foremost tool to improve cork liquefaction.** *Industrial Crops and Products*, Vol. 74, pp. 9-13.

Mateus, Maria Margarida; Guerreiro, Dinis; Ferreira, Olga; Bordado, João Carlos; Santos, Rui Galhano. (2017 a). **Heuristic analysis of *Eucalyptus globulus* bark depolymerization via acid-liquefaction.** *Cellulose*, Vol. 24, pp. 659-668.

Mateus, Maria Margarida; Ventura, Patrícia; Rego, Andreia; Mota, Carla; Castanheira, Isabel; Bordado, João Moura; Santos, Rui Galhano. (2017 b). **Acid Liquefaction of Potato (*Solanum tuberosum*) and Sweet Potato (*Ipomoea batatas*) Cultivars Peels –**

**Pre-Screening of Antioxidant Activity/Total Phenolic and Sugar Contents.** BioResources, Vol. 12 (1), pp. 1463-1478.

Matos, Marina; Barreiro, M. Filomena; Gandini, Alessandro. (2010). **Olive stone as a renewable source of biopolyols.** Industrial Crops and Products, Vol. 32, pp. 7-12.

Min, Niu; Guang-jie, Zhao; Alma, Mehmet Hakki. (2011). **Polycondensation reaction and its mechanism during lignocellulosic liquefaction by an acid catalyst: a review.** For. Stud. China, 2011, 13 (1): 71-79.

Pan, Hui; Zheng, Zhifeng; Hse, Chung Y.. (2011). **Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its application in preparation of polyurethane (PU) foams.** European Journal of Wood and Wood Products. Vol. 70 (4), pp. 461-470.

Pierson, Yann; Bobbink, Felix; Yan, Ning. (2013, 5 October). **Alcohol Mediated Liquefaction of Lignocellulosic Materials: A Mini Review.** Chemical Engineering & Process Techniques, 1(2): 1014.

Raquez, J.-M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P.. (2010). **Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review.** Progress in Polymer Science, Vol. 35, pp. 487-509.

Rasmussen, Helena; Sørensen, Hanne R.; Meyer, Anne S.. (2014). **Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanisms.** Carbohydrate Research, Vol. 385, pp. 45-57.

Santos, Rui Galhano; Bordado, João M; Mateus, M. Margarida. (2015). **Microwave-assisted Liquefaction of Cork – From an Industrial Waste to Sustainable Chemicals.** Ind Eng Manage 4: 173. doi:10.4172/2169-0316.1000173.

Soares, Belinda; Gama, Nuno; Freire, Carmen S.R; Barros-Timmons, Ana; Brandão, Inês; Silva, Rui; Neto, Carlos P.; Ferreira, Artur. (2014, 9 July). **Spent coffee grounds as a renewable source for ecopolyols production.** J Chem Technol Biotechnol., Vol. 90, pp. 1480-1488.

Vale, Mário Filipe Lima (2015). **Lignopolyol based one-component polyurethane foams** (Dissertação de Mestrado). Departamento de química e bioquímica da Faculdade de ciências da Universidade de Lisboa.

Wang, Hui; Chen, Hong-Zhang. (2007). **A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF),** Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, Vol. 38, pp. 95- 102.

Wettstein, Stephanie G.; Alonso, David Martin; Gurbuz, Elif; Dumesic, James A.. (2012). **A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels.** Current Opinion in Chemical Engineering, Vol 1, pp. 218-224.

Xianzhe, Lu; Yingchun, Wang; Yizhuan, Zhang; Xiansu, Cheng; Yan, Yu; Yanqiao, Jin. (2016). **Preparation of Bio-polyols by Liquefaction of Hardwood Residue and Their Application in the Modification of Polyurethane Foams.** Journal of Wuhan University of Technology-Mater, Vol.31, No.4, pp. 918- 924.

- Xiao, Weihua; Zhang, Ximing; Wang, Xue; Niu, Wenjuan; Han, Lujia. (2015). **Rapid Liquefaction of corn stover with microwave heating**. BioResource. Vol. 10 (3), pp. 4038-4047.
- Xie, Honglu; Shi Tiejun. (2010). **Liquefaction of wood (*Metasequoia glyptostroboides*) in allyl alkyl imidazolium ionic liquids**. Wood ScienceTechnology. Vol. 44, pp.119-128.
- Ye, Liyi; Zhang, Jingmiao; Zhao, Jie; Tu, Song. (2014). **Liquefaction of bamboo shoot shell for the production of polyols**. Bioresource Technology. Vol. 153, pp. 147-153.
- Yip, Joanne; Chen, Meijuan; Szeto, Y.S.; Yan, Siucheong. (2009). **Comparative study of liquefaction process and liquefied products from bamboo using different organic solvents**. Bioresource Technology, Vol. 100, pp. 6674 -6678.
- Yona, Arnaud Maxime Cheumani; Budija, Franc; Kricej, Borut; Kutnar, Andreja; Pavlic, Matjaz; Porid, Pavel; Tavzes, Crtomir; Petri, Marko. (2014, 22 February). **Production of biomaterials from cork: Liquefaction in polyhydric alcohols at moderate temperatures**. Industrial Crops and Products, Vol. 54, pp. 296-301.
- Yoo, Chang Geun; Pu, Yunqiao; Ragauskas, Arthur J.. (2017). **Ionic liquids: Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization**. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Vol. 5, pp. 5-1.
- Zhang, Hairong; Yang, Huijuan; Guo, Haijun; Huang, Chao; Xiong, Lian; Chen, Xinde. (2014). **Kinetic study on the liquefaction of wood and its three cell Wall component in polyhydric alcohols**. Applied Energy, Vol. 113, pp. 1596-1600.
- Zhang, Jinping; Du, Menghao; Hu, Lisang. (2016). **Factors Influencing Polyol Liquefaction of Nuts Shells of Diferent *Camellia* Species**. BioResource, Vol. 11 (4), pp. 9956-9969.
- Zheng, Zhifeng; Pan, Hui; Huang, Yuanbo; Chung, Y. Hse; Zhang, Xuliang; Feng, Hao. (2011). **Rapid Liquefaction of Wood in Polyhydric Alcohols Under Microwave Heating and its Liquefied Products for Preparation of Rigid Polyurethane Foam**. The Open Materials Science Journal, Vol. 5, pp. 1-8.

## Bibliografia do Capítulo IV

- Bodîrlău, R.; Teacă, C.A. (2009). **Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides**. Rom. Journ. Phys., Vol. 54, Nos. 1–2, pp. 93–104.
- Bui, Ngoc Quynh; Fongarland, Pascal; Rataboul, Franck; Dartiguelongue, Cyril; Charon, Nadège; Vallée, Christophe; Essayem, Nadine. (2015). **FTIR as a simple tool to quantify unconverted lignin from chars in biomass liquefaction process: Application to SC ethanol liquefaction of pine wood**. Fuel Processing Technology, Vol. 134, pp. 378-386.
- Chajęcka, Joanna Maria. (2011). **Synthesis of Biodegradable and Biocompostable Polyesters**. (Dissertação de Mestrado). Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.
- Ertaş, Mura; Fidan, M. Said; Alma, Mehmet Hakki. (2014). **Preparation and characterization of biodegradable rigid polyurethane foams from the liquefied eucalyptus and pine woods**. Wood research, Vol. 59 (1), pp. 97-108.
- Grilc M.; Likozar B.; Levec J.. (2014). **Hydrotreatment of solvolytically liquefied lignocellulosic biomass over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: reaction mechanism, hydrodeoxygenation kinetics and mass transfer model based on FTIR**. Biomass Bioenergy, Vol. 63, pp. 300-312.
- Hassan, El-barbary M.; Nadia, Shukry. (2008). **Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues**. Industrial Crops and Products, Vol. 27, pp. 33-38.
- Hu, Shengjun; Li, Yebo. (2014 a). **Polyols and Polyurethane Foams from Acid-Catalyzed Biomass Liquefaction by Crude Glycerol: Effects of Crude Glycerol Impurities**. Journal off Applied Polymer Science. 40739.
- Hu, Shengjun; Li, Yebo. (2014, b). **Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams**. Bioresource Technology, Vol. 161, pp. 410-415.
- Hu, Shengjun; Luo, Xiaolan; Li, Yebo. (2014). **Polyols and Polyurethanes from the Liquefaction of Lignocellulosic Biomass**. ChemSusChem. Vol. 7, pp. 66-72.
- Kizil, Ramazan; Irudayaraj, Joseph; Seetharaman, Koushik. (2002). **Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy**. J. Agric. Food Chem., Vol. 50, pp. 3912- 3918.
- Kosmela, Paulina; Hejna, Aleksander; Formela, Krzysztof; Haponiuk, Józef T.; Piszczyk, Łukasz. (2016). **Biopolyols obtained via crude glycerol-based liquefaction of cellulose: their structural, rheological and thermal characterization**. Cellulose, Vol. 23, pp. 2929-2942.

- Kunaver, Matjaz; Jasiukaityte, Edita; Cuk, Natasa; Guthrie, James T.. (2010). **Liquefaction of Wood, Synthesis and Characterization of Liquefied Wood Polyester Derivatives**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, pp.1265-1271.
- Kurimoto, Y.; Koizumi, A.; Doi, S.; Tamura, Y.; Ono, H.. (2001). **Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood**. *Biomass and Bioenergy*, pp. 381-390.
- Li, Gaiyun; Hse, Chungyun; Quin, Tefu. (2015). **Wood liquefaction with phenol by microwave heating and FTIR evaluation**. *J. For. Res.*, Vol. 4, pp.1043-1048.
- Mahmood, Nubla; Yuan, Zhongshun; Schmidt, John; Xu, Chunbao (Charles). (2016, 6 February). **Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 60, pp. 317-329.
- Mateus, Maria Margarida; Guerreiro, Dinis; Ferreira, Olga; Bordado, João Carlos; Santos, Rui Galhano. (2017). **Heuristic analysis of Eucalyptus globulus bark depolymerization via acid-liquefaction**. *Cellulose*, Vol. 24, pp. 659-668.
- Mateus, Maria Margarida; Ventura, Patrícia; Rego, Andreia; Mota, Carla; Castanheira, Isabel; Bordado, João Moura; Santos, Rui Galhano. (2017). **Acid Liquefaction of Potato (*Solanum tuberosum*) and Sweet Potato (*Ipomoea batatas*) Cultivars Peels – Pre-Screening of Antioxidant Activity/Total Phenolic and Sugar Contents**. “Liquefaction of peels.” *BioResources* 12 (1), pp.1463-1478.
- Mohebbi, B.. (2010). **Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation**. *J. Agric. Sci. Technol.*, Vol.10, pp. 253-259.
- Sekkal, M.; Dincq, V.; Legrand, P.; Huvenne, J.P.. (1995). **Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies**. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 349, pp. 349-352.
- Soares, Belinda; Gama, Nuno; Freire, Carmen S.R.; Barros-Timmons, Ana; Brandão, Inês; Silva, Rui; Neto, Carlos P.; Ferreira, Artur. (2014, 9 July). **Spent coffee grounds as a renewable source for ecopolyols production**. *J Chem Technol Biotechnol.*, Vol. 90, pp. 1480-1488.
- Vale, Mário Filipe Lima (2015). **Lignopolyol based one-component polyurethane foams**. (Dissertação de Mestrado). Departamento de química e bioquímica da Faculdade de ciências da Universidade de Lisboa.
- Wang, Hui; Chen, Hong-Zhang. (2007). **A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF)**. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, Vol. 38, pp. 95- 102.
- Xiao, B.; Sun, X.F.; Sun, RunCang. (2001). **Chemical, structural, and termal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw**. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 74, pp. 307-319.

Yona, Arnaud Maxime Cheumani; Budija, Franc; Kutnar, Andreja; Pavlic, Matjaz; Pori, Pavel; Tavzes, Crtomir; Petric, Marko. (2014). **Production of biomaterials from cork: liquefaction in polyhydric alcohols at moderate temperatures.** Industrial Crops Products, Vol. 54, pp. 296 -301.

Zheng, Zhifeng; Pan, Hui; Huang, Yuanbo; Hse, Chung Y; Zhang, Xuliang; Feng, Hao. (2011). **Rapid Liquefaction of Wood in Polyhydric Alcohols Under Microwave Heating and its Liquefied Products for Preparation of Rigid Polyurethane Foam.** The Open Materials Science Journal, Vol. 5, pp. 1-8.

Zhou, Guanwu; Taylor, Gail; Polle, Andrea. (2011). **FTIR-ATR-based prediction and modelling of lignin and energy contents reveals independent intra-specific variation of these traits in bioenergy poplars.** Plant Methods, Vol.7, pp. 1-10.

## Bibliografia do Capítulo V

Belgacem, Naceur; Pizzi, Antonio. (2016). **Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook- Renewable Materials for Today's Environment**. Part 2: Wood and Fibres: Composites and Panels. Pizzi A. 9- **Synthetic Adhesives for Wood Fibers and Composites: Chemistry and Technology**.

Bolsoni, Elisandra. (2008) **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo**. (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

Cheng, Fangeng; Lu, Zhuomin. (2009). **Liquefaction of Wheat Straw and Preparation of Rigid Polyurethane Foam from the Liquefaction Products**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 111, pp. 508-516.

Choe, Kun Hyung; Lee, Dong Soo; Seo, Won Jin; Kim, Woo Nyon. (2004). **Properties of Rigid Polyurethane Foams with Blowing Agents and Catalysts**. Polymer Journal, Vol. 36, No. 5, pp. 368-373.

Cinelli, Patrizia; Anguillesi, Irene; Lazzeri, Andrea. (2013, 13 April). **Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin**. European Polymer Journal, Vol. 49, pp.1174-1184.

Correia, Luís. (2012). **Determinação experimental do Módulo de Elasticidade dinâmico de compósitos de cortiça**. (Tese de Mestrado). Instituto Superior Técnico de Lisboa.

Cruz-Lopes, Luísa; Rodrigues, Liliana; Domingos, Idalina; Ferreira, José; Teixeira, Lemos; Esteves, Bruno. (2016). **Production of polyurethane foams from bark wastes**. Materials and Metallurgical Engineering, Vol.10, No 8, pp. 1056-1059.

Ertaş, Mura; Fidan, M. Said; Alma, Mehmet Hakki. (2014). **Preparation and characterization of biodegradable rigid polyurethane foams from the liquefied eucalyptus and pine woods**. Wood research; Vol. 54 (1), pp. 97-108.

Esteves, Bruno; Dulyanska, Yuliya; Costa, Catarina; José, Vicente; Domingos, Idalina; Pereira, Helena; Teixeira, Lemos; Cruz-Lopes, Luísa. (2017). **Cork Liquefaction for Polyurethane Foam Production**. BioResources 12 (2), 2339-2353.

Fernandes, Isabel. (2008). **Dispersões Aquosas de Poliuretano e Poliuretano- ureia. Conceção do Produto e Metodologias de Caracterização**. (Tese de Mestrado). Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Bragança.

Gama, Nuno V.; Soares, Belinda; Freire, Carmen S.R.; Silva, Rui; Brandão, Inês; Neto, Carlos P.; Barros-Timmons, Ana; Ferreira, Artur. (2014, 24 July). **Rigid polyurethane foams derived from cork liquefied at atmospheric pressure**. Polymint, Vol. 64, pp. 250-257.

Gama, Nuno V.; Soares, Belinda; Freire, Carmen S.R.; Silva, Rui; Neto, Carlos P.; Barros-Timmons, Ana; Ferreira, Artur. (2015, 19 March). **Bio-based polyurethane**

**foams toward applications beyond thermal insulation.** *Materials and Design*, Vol.76, pp. 77-85.

**Guia técnico de sistemas de poliuretano.** (Univar Polyurethane)

Hakima, A.A. Abdel; Nassara, Mona; Emamb, Aisha; Sultana, Maha. (2011, 2 April). **Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol.** *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 129, 301-307.

Hu, Shengjun; Luo, Xiaolan; Li, Yebo. (2014). **Polyols and Polyurethanes from the Liquefaction of Lignocellulosic Biomass.** *ChemSusChem MiniReview*, Vol. 7, pp. 66-72.

Hu, Shengjun; Wan, Caixia; Li, Yebo. (2012). **Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw.** *Bioresource Technology*, Vol. 103, pp. 227-233.

Kurimoto, Y.; Koizumi, A.; Doi, S.; Tamura, Y.; Ono, H.. (2001 a). **Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood.** *Biomass and Bioenergy*, pp. 381-390.

Kurimoto, Y.; Takeda, M.; Doi, S.; Tamura, Y.; Ono, H.. (2001 b). **Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood.** *Bioresour. Technol.* Vol. 77, pp. 33-40.

Kutnar, Andreja; Šernek, Milan. (2007). **Densification of wood.** *Zbornik gozdarstva in lesarstva*. Vol. 82, pp. 53-62.

Lim, H; Kim, S.H.; Kim, B.K.. (2008). **Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams.** *Express Polymer Letters*, Vol.2, No.3, pp. 194-200.

Mahmood, Nubla; Yuan, Zhongshun; Schmidt, John; Xu, Chunbao (Charles). (2016, 6 February). **Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 60, pp. 317-329.

Matos, Sandro. (2010). **Production of polyesters for polyurethanes at pilot plant scale.** (Tese de Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL).

Pan, Hui. (2011, 19 May). **Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, pp. 3454-3463.

**Revista Mundo PU.** (Abril 2016) The Dow Company Chemicals. Edição 5.

Seo, W.J.; Jung, H.C.; Hyun, J.C.; Kim, W. N.; Lee, Y.-B; Choe, K. H.; Kim, S.- B.. (2003). **Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by Distilled Water.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp. 12-21.

Silva, Virgínia Ribeiro; Mosiewicki, Mirna A.; Yoshida, Maria Irene; Silva, Mercês Coelho; Stefani, Pablo M.; Marcovich, Norma E.. (2013, 3 January). **Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization.** *Polymer Testing*, Vol. 32, pp. 438-445.

Soares, Belinda; Gama, Nuno; Freire, Carmen S.R.; Barros-Timmons, Ana; Brandão, Inês; Silva, Rui; Neto, Carlos P.; Ferreira, Artur. (2014, 9 July). **Spent coffee grounds as a renewable source for ecopolyols production.** *J Chem Technol Biotechnol.*, Vol. 90, pp.1480-1488.

Soares, Márcio. (2012). **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células integras e aplicação na síntese do biodiesel.** (Tese de Mestrado). Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo.

Thomson, T. (2005). **Polyurethanes as Specialty Chemicals-Principles and Applications.** CRC press.

Vale, Mário. (2015). **Lignopolyol based one-component polyurethane foams.** (Tese de Mestrado). Departamento de Química e Bioquímica da Universidade de Lisboa.

Wang, Tipeng; Zhang, Lianhui; Li, Dong; Yin, Jun; Wu, Sha; Mao, Zhihui. (2008). **Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI.** *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 2265-2268.

Yan, Yongbin; Pang, Hao; Yang, Xiaoxu; Zhang, Rongli; Liao, Bing. (2008). **Preparation and Characterization of Water-Blown Polyurethane Foams from Liquefied Cornstalk Polyol.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, pp. 1099-1111.

Zou, Xianwu; Qin, Tefu; Wang, Yong; Huang, Luohua; Han, Yanming; Li, Yan. (2012). **Synthesis and properties of polyurethane foams prepared from heavy oil modified by polyols with 4,4-methylene-diphenylene isocyanate (MDI).** *Bioresource Technology*, pp. 654-657.

## Bibliografia do Capítulo VI

Bertaud, Frédérique; Tapin-Lingua, Sandra; Pizzi, Antonio; Navarrete, Paola; Petit-Conil, Michel. (2012). **Development of green adhesives for fibreboard manufacturing, using tannins and lignin from pulp mill residues.** Cellulose chemistry and technology. 46 (7-8), pp. 449-455.

Cardoso, Solange; Nunes, Lina; Faria, Paulina. (2015). **Utilização de colas naturais para placas de derivados de madeira – uma síntese.** Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 27, 01 - 80.

Costa, N.A.; Pereira, J.; Ferra, J.; Cruz, P.; Martins, J.; Magalhães, F.D.; Mendes, A.; Carvalho, L. H.. (2014). **Evaluation of Bonding Performance of Amino Polymers Using ABES.** The Journal of Adhesion, 90:80-88.

Dunky, Manfred; Pizzi, Tony; Leemput, Marc Van. (2002, February). **COST Action E13 WG1-Wood Adhesion and Glued Products.**

Esteves, Bruno; Martins, João; Martins, Jorge; Cruz-Lopes, Luísa; Vicente, José; Domingos, Idalina. (2015, 27 February). **Liquefied wood as a partial substitute of MUF and UF resins.** Maderas, Ciencia y Tecnologia, Volume 17, no.2.

Feng, Shanghuan; Cheng, Shuna; Yuan, Zhongshun; Leitch, Mathew; Xu, Chunbao (Charles). (2013, 6 July). **Valorization of bark for chemicals and materials: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 26, pp. 560 -578.

Ferdosian, Fatemeh; Pan, Zihe; Gao, Guchuhan; Zhao, Boxin. (2017, 17 February). **Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application.** Polymers 2017, 9, 70; doi:10.3390/polym9020070.

Ferra, João M.M.; Ohlmeyer, Martin; Mendes, Adélio M.; Costa, Mário Rui N.; Carvalho, Luísa H.; Magalhães, Fernão D.. (2010, 3 December). **Evaluation of urea-formaldehyde adhesives performance by recently developed mechanical tests.** International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 31, pp. 127-134.

Humphrey, Philip E. (2005). **Temperature and Reactant Injection Effects on the Bonding Dynamics of Thermosetting adhesives.** Founder, Adhesive Evaluation Systems, Inc. 1235 NW Kainui Drive, Corvallis, Oregon, 97330, USA.

Lee, Soo Jung; Kim, Hyun Joo; Cho, Eun Jin; Song, Younho; Bae, Hyeun-Jong. (2014, 29 October). **Isolation and characterization of lignin from the oak wood bioethanol**

**production residue for adhesives.** International Journal of Biological Macromolecules, Vol. 72, pp. 1056-1062.

Martins, J. M.; Pereira, J.; Coelho, C.; Ferra, J.; Magalhães, F. D.; Carvalho, L.H.. (2012). **Adhesive bond strength development evaluation using ABES in diferente lignocellulosic materials,** Conferência Luso Brasileira de Adesão e Adesivos (CLBA 2012).

Martins, Jorge; Pereira, João; Coelho, Cristina; Ferra, João; Mena, Pedro; Magalhães, Fernão; Carvalho, Luísa. (2013). **Adhesive bond strength development evaluation using ABES in different lignocellulosic materials.** International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 47, pp. 105-109.

Santos, Rui Galhano; Carvalho, Ricardo; Silva, Elisabete Ribeiro; Bordado, João Carlos; Cardoso, Ana Cristina; Costa, Maria do Rosário; Mateus, Maria Margarida. (2016, 16 February). **Natural polymeric water-based adhesive from cork liquefaction.** Industrial Crops and Products, Vol. 84, pp. 314 -319.

Silva, Rosana. (2001). **Uso de taninos da casca de três espécies de eucalipto na produção de adesivos para madeira.** (Pós Graduação em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

Zhao, Yong; Feng, Martin; Yan, Ning. (2010, 6 August). **Characterization of phenol-formaldehyde resins derived from liquefied lodgepole pine barks.** International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 30, pp. 689-695.

## Bibliografia do Capítulo VII

DNGF, 2010. 5.º Inventário Florestal Nacional. Apresentação do Relatório Final. Direção Nacional de Gestão Florestal.

In:<http://www.afn.min-agricultura.pt/portal/ifn/resource/ficheiros/ifn/Apresenta-IFN5-AFN-DNGF-JP.pdf>

**Eco-products Directory 2012.** Asian productivity organization. (APO). **Featuring products and services in the Asia-Pacific region designed to contribute to the mitigation of global warming.**

Ferreira, 2004. Gestão Ambiental - Análise de Ciclo de Vida dos Produtos. Instituto Politécnico de Viseu. DOI: 10.13140/RG.2.1.5108.5927.

Ferreira, Odair Pastor; Alves, Oswaldo Luiz. (2007). **Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental.** Química Nova, Vol. 30, No. 2, pp. 464-467.

ISO (2006 a). EN ISO 14040:2006. Environmental management – Life cycle assessment – principles and framework. International Standard Organisation (eds), Geneva, Switzerland, pp. 28.

ISO (2006 b). EN ISO 14044:2006. Environmental management – Life cycle assessment – requirements and guidelines. International Standard Organisation (eds), Geneva, Switzerland, pp. 46.

Kohmei Halada. (2003). **Progress of ecomaterials toward a sustainable society.** Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 7, pp. 209-216.

Nguyen, X.H.; Honda, T.; Wang, Y.; Yamamoto, R. (2005). **Eco-materials.** University of Tokyo, pp. 123-134.

PRé, various authors, 2017. SimaPro Database Manual - Methods Library. May, 2017. Available at: [simapro.com](http://simapro.com)

## **ANEXO A - Tabelas de extratáveis**

**Tabela 2.4** – (A1R1DIC) Extrato de casca de *Eucalyptus globulus* em diclorometano.

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
1	11,0925	0,4547	Propanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	90
2	15,3958	0,6956	DL-Malic acid, O-trimethylsilyl-, bis(trimethylsilyl) ester	99
3	15,9688	0,528	Urea, N,N'-bis(trimethylsilyl)-	42
4	18,1369	0,3352	Pentanedioic acid, 3-methyl-3-[(trimethylsilyl)oxy]-, bis(trimethylsilyl) ester	91
5	18,2853	0,3832	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	87
6	18,916	0,8125	2,3,4,5-Tetrahydropentanoic acid-1,4-lactone, tris(trimethylsilyl)-	97
7	19,2952	0,3582	D-Arabinonic acid, 2,3,5-tris-O-(trimethylsilyl)-, .gamma.-lactone	90
8	20,4617	0,6628	1,6-Anhydro-.beta.-d-glucose, tris(trimethylsilyl) ether	99
9	20,6513	0,6199	Xylitol, 1,2,3,4,5-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	93
10	21,2572	0,9634	Silane, (1,2,4,5-cyclohexanetetrayltetraoxy)tetrakis[trimethyl-	86
11	21,9209	0,4136	Benzoic acid, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	74
12	22,0445	1,1116	D-Ribo-Hexonic acid, 3-deoxy-2,5,6-tris-O-(trimethylsilyl)-, lactone	83
13	22,2135	2,8229	9H,11H-Quinazolino[3,2-d][1,2,3]triazolo[1,5-a][1,4]benzodiazepin-11-one	38
14	22,6752	2,9805	Acethydrazide, 2-phenyl-N2-(11-indeno[1,2-b]quinoxaliny)-	43
15	23,3759	7,0147	Arabinose, 2,3,4,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	47
16	23,6191	4,5294	2-Thiobarbituric acid, S-trimethylsilyl-, bis(trimethylsilyl) ether	38
17	24,0849	0,7007	1,6-Anhydro-.beta.-d-glucose, tris(trimethylsilyl) ether	78
18	24,3446	3,0495	Glucopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, D-	70
19	24,5301	4,9184	D-Ribose, 2,3,4,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	86
20	24,6001	0,3418	Acrylic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	50
21	24,9011	0,5418	d-Galactose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, o-methyloxyme, (1Z)-	87
22	25,2968	6,3539	.beta.-D-Galactopyranoside, methyl 2,3,4,6-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	58
23	25,4823	11,6857	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, epi-	81
24	26,1253	15,3331	Arabinopyranose, tetrakis-O-(trimethylsilyl)-, .alpha.-D-	80
25	26,3067	0,8032	D-Gluconic acid, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, trimethylsilyl ester	58
26	26,8466	0,5985	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	86
27	27,5144	2,3503	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	99
28	28,0255	9,5843	Myo-Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	74
29	35,5069	0,4057	d-(+)-Xylose, tetrakis(trimethylsilyl) ether	41
30	36,3931	0,7321	1-(p-Methoxycarbonylphenyl)-3-(6-methyl-3-pyridyl)-5-phenyl-2-pyrazoline	47
31	36,7847	8,5279	D-Turanose, heptakis(trimethylsilyl)-	47
32	36,9084	1,0276	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	78
33	37,1516	0,3464	.beta.-DL-Arabinofuranoside, methyl 2,3,5-tris-O-(trimethylsilyl)-	76
34	37,3618	1,8673	.alpha.-DL-Arabinofuranoside, methyl 2,3,5-tris-O-(trimethylsilyl)-	59
35	41,1911	0,3093	Gluconic acid, 2,3,5,6-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-, lactone	46
36	41,3848	0,4549	Silane, (eicosyloxy)trimethyl-	30
37	45,6346	0,6079	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	46

**Tabela 2.4** – (A1R1DIC) Extrato de casca de *Eucalyptus globulus* em diclorometano. (cont.)

<b>Pico</b>	<b>TR</b>	<b>Área</b>	<b>Composto</b>		<b>Qualidade</b>
	(min)	(%)			(%)
38	46,4095	1,6318	Stigmastan-3,5-diene		50
39	46,731	1,3895	2(1H)Naphthalenone, methylethenyl-	3,5,6,7,8,8a-hexahydro-4,8a-dimethyl-6-(1-	68
40	46,933	0,3704	Pentasiloxane, dodecamethyl-		30
41	48,2685	0,3422	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester		72
42	49,8101	0,4729	Pentasiloxane, dodecamethyl-		30
43	50,1358	0,5669	1H-Indole, 7-methyl-1-(trimethylsilyl)-		18

**Tabela 2.5** – (A1R1ETA) Extrato de casca de *Eucalyptus globulus* em etanol.

Pico	TR (min)	Área (%)	Composto	Qualidade (%)
1	9,4521	2,8114	Trimethylsilyl ether of glycerol	90
2	11,0886	0,4218	Propanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	93
3	15,7505	0,5336	3,8-Dioxa-2,9-disiladecane, 2,2,9,9-tetramethyl-5,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, (R*,S*)-	70
4	15,936	0,3408	Urea, N,N'-bis(trimethylsilyl)-	46
5	17,7661	0,3501	D-Glucitol, 1,1-di-C-octyl-2,3,4,6-tetra-O-trimethylsilyl-	78
6	18,2773	0,7834	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	64
7	18,8956	0,4861	D-Arabinonic acid, 2,3,5-tris-O-(trimethylsilyl)-, .gamma.-lactone	97
8	19,9631	0,3277	1,6-Anhydro-.beta.-d-glucose, tris(trimethylsilyl) ether	89
9	20,4537	0,7496	1,6-Anhydro-.beta.-d-glucose, tris(trimethylsilyl) ether	99
10	20,6598	4,5121	Xylitol, 1,2,3,4,5-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	95
11	21,2286	0,6477	D-Glucitol, 1,1-di-C-octyl-2,3,4,6-tetra-O-trimethylsilyl-	59
12	22,0118	0,9245	D-Ribo-Hexonic acid, 3-deoxy-2,5,6-tris-O-(trimethylsilyl)-, lactone	89
13	22,1478	1,7498	D-Arabino-Hexonic acid, 3-deoxy-2,5,6-tris-O-(trimethylsilyl)-, .gamma.-lactone	58
14	22,5064	0,7355	Talose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	90
15	22,6259	1,1631	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	74
16	22,9763	1,4727	Benzoic acid, 3,4-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	96
17	23,3267	4,5542	Silane, (1,2,4,5-cyclohexanetetrayltetraoxy)tetrakis[trimethyl-	56
18	23,5658	1,7718	4-(4-Methoxy-phenyl)-6-phenyl-2-piperidin-1-yl-pyrimidine	49
19	24,0522	0,4655	D-Ribose, 2,3,4,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	58
20	24,3036	14,2608	.beta.-D-Xylopyranose, 1,2,3,4-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	70
21	24,4643	2,4154	.beta.-DL-Lyxopyranose, 1,2,3,4-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	86
22	24,5674	0,4161	O,O,O'-Tris-trimethylsilylmalonate	50
23	24,893	2,5897	d-Galactose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, o-methoxy, (1Z)-	90
24	25,2393	3,0518	D-Glucose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	87
25	25,433	8,3084	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, muco-	87
26	25,7257	7,7776	2',6'-Dihydroxyacetophenone, bis(trimethylsilyl) ether	52
27	26,1049	15,7621	Galactopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, .beta.-d-	72
28	26,2698	0,4516	D-Gluconic acid, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, trimethylsilyl ester	52
29	26,8303	0,4541	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	78
30	27,4692	1,4455	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	98
31	27,9763	5,8753	Myo-Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	90
32	35,5813	0,4502	.alpha.-L-Galactofuranose, 6-deoxy-1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	86
33	36,3686	0,4014	1H-Pyrrole, 2,3,4,5-tetraphenyl-	53
34	36,7561	5,057	Thymol-.beta.-d-glucoopyranoside, tetrakis(O-trimethylsilyl)-	80
35	36,8838	0,4617	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	64
36	37,3331	0,8516	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	80
37	38,2523	2,7024	.alpha.-DL-Arabinopyranose, 1,2,3,4-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	11
38	46,352	1,4209	Stigmastan-3,5-diene	62
39	46,6776	1,0451	2(1H)Naphthalenone, 3,5,6,7,8,8a-hexahydro-4,8a-dimethyl-6-(1-methylethenyl)-	68

**Tabela 2.6** – (A3R1DIC) Extrato de ramos de *Eucalyptus globulus* em diclorometano.

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
1	9,4562	0,8396	Trimethylsilyl ether of glycerol	83
2	15,1652	0,7876	Glycine, N-[4-[(trimethylsilyl)oxy]benzoyl]-, methyl ester	64
3	15,7546	0,6651	Butane, 1,2,3,4-tetrakis[(trimethylsilyl)oxy]-	76
4	19,4067	1,7777	Dodecanoic acid, trimethylsilyl ester	91
5	20,6556	3,5029	Xylitol, 1,2,3,4,5-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	95
6	21,8964	1,1397	Benzoic acid, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	91
7	22,4487	1,0187	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	47
8	22,5724	0,8943	Azelaic acid, bis(trimethylsilyl) ester	91
9	22,9309	1,1331	Myo-Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	38
10	23,3102	0,8627	.beta.-D-Galactofuranose, 1,2,3,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	90
11	24,2582	1,6048	.alpha.-D-Galactopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	87
12	24,6704	1,3453	Trimethylsilyl 3,5-dimethoxy-4-(trimethylsilyloxy)benzoate	93
13	24,8971	4,3159	Sedoheptulose, o-methyloxime, hexakis-O-(trimethylsilyl)-	91
14	25,499	0,8885	Cinnamic acid, p-(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	93
15	25,7174	6,0786	2',6'-Dihydroxyacetophenone, bis(trimethylsilyl) ether	58
16	26,0719	1,2021	L(-)-Fucose, tetrakis(trimethylsilyl) ether	90
17	26,6737	2,7092	Octanedioic acid, bis(tert-butyl dimethylsilyl) ester	50
18	27,5476	13,0788	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	99
19	27,9804	3,5684	Phenanthrene, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-trans)-	89
20	28,2277	0,8184	7H-Furo[3',2':4,5]furo[2,3-c]xanthen-7-one, 3a,12c-dihydro-12c-hydroxy-6,8-dimethoxy-	38
21	30,1898	1,3826	Anthracene, 9-butyl-	35
22	30,9894	1,7766	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	98
23	31,7849	0,7223	5-(p-Aminophenyl)-4-(4-biphenyl)-2-thiazolamine	59
24	32,0941	1,3611	Pimaric acid TMS	93
25	33,4296	2,2115	1-Ethyl-1-nonyloxy-1-silacylopentane	35
26	33,5615	9,6418	Dehydroabietic acid, trimethylsilyl ester	90
27	33,916	1,6843	1,1'-Biphenyl, 2,2',5-trimethoxy-	45
28	34,2087	0,8858	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	47
29	35,3958	0,7878	Phosphetane, 2,2,3,4,4-pentamethyl-1-phenoxy-, 1-oxide	94
30	37,2177	0,7387	Docosanoic acid, tert-butyl dimethylsilyl ester	64
31	38,2647	3,5356	2-Ketoadipic acid tritms	45
32	40,9316	3,4162	Octacosane	99
33	42,9308	3,8467	Picolinyl 9c,11t,13t-octadecatrienoate	95
34	43,4089	0,9837	.beta.-Humulene	62
35	43,8871	0,6801	3,5-Dimethyl-1-[4-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl]-1H-pyrazole	35
36	45,6142	0,6798	Stigmastan-6,22-dien, 3,5-dedihydro-	92
37	46,4262	6,1185	Stigmastan-3,5-diene	52
38	47,1887	1,4049	Benzothiophene, 3-chloro-2-(3,5-dimethyl-1pyrazolyl) carbonyl-	38
39	47,3536	6,9242	Tricyclazole	27
40	49,0643	2,9866	1,5-Anhydro-4-O-acetyl-2,3,6-tri-O-methyl-D-glucitol	30

**Tabela 2.7** – (A3R1ETA) Extrato de ramos de *Eucalyptus globulus* em etanol.

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
1	9,4726	0,7036	Trimethylsilyl ether of glycerol	90
2	10,771	0,3791	Butanedioic acid, bis(trimethylsilyl) ester	94
3	11,1008	0,3233	Propanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	87
4	11,9499	0,1819	3,8-Dioxa-2,9-disiladec-5-ene, 2,2,9,9-tetramethyl-, (E)-	42
5	13,2359	0,2023	3-Oxa-6-thia-2,7-disilaoctane, 2,2,7,7-tetramethyl-	35
6	15,1733	0,1511	Acetophenone, 4'-(trimethylsiloxy)-	89
7	15,7668	1,1308	Xylulose tetrakis(trimethylsilyl)-	72
8	17,09	0,258	L-Threonic acid, tris(trimethylsilyl) ether, trimethylsilyl ester	95
9	17,5228	0,1637	Thieno[2,3-b]pyridine, 3-amino-2-(3,3-dimethyl-3,4-dihydroisoquinolin-1-yl)-4,6-dimethyl-	35
10	18,8583	1,8084	Benzoic acid, 4-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	94
11	19,3983	0,1712	Dodecanoic acid, trimethylsilyl ester	95
12	19,9836	0,161	Triphenyleno[2,1-b]thiophene	60
13	20,1155	0,1844	Xylitol, 1,2,3,4,5-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	68
14	20,47	0,3465	1,6-Anhydro-.beta.-d-glucose, tris(trimethylsilyl) ether	99
15	20,6885	5,3171	Xylitol, 1,2,3,4,5-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	95
16	20,7709	0,7887	Adonitol, pentakis(trimethylsilyl) ether	93
17	21,6324	0,2841	3,4-Heptadien-2-one, 3,5-dicyclopentyl-6-methyl-	59
18	21,9086	1,1953	Bis(trimethylsilyl)isovanillate	93
19	22,0652	1,0365	Xylopyranoside, methyl 2,3,4-tris-O-(trimethylsilyl)-, .alpha.-D-	30
20	22,1518	0,1689	D-Arabino-Hexonic acid, 3-deoxy-2,5,6-tris-O-(trimethylsilyl)-, .gamma.-lactone	78
21	22,6011	1,009	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	60
22	22,9679	10,9575	1,2,4,8-Tetramethylbicyclo[6.3.0]undeca-2,4-diene	41
23	23,0957	2,5959	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	55
24	23,3883	0,1929	.beta.-L-Mannofuranose, 6-deoxy-1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	53
25	23,4708	0,1832	Cholest-7-en-14-ol, (5.alpha.)-	47
26	23,6728	13,0586	6-Chloro-2-(p-methoxyphenyl)-4-phenylquinoline	12
27	23,916	0,2207	9(1H)-Phenanthrone, 2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a-decahydro-	70
28	24,1674	0,301	.beta.-D-Galactopyranoside, methyl 2,3,4,6-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	64
29	24,2911	0,8805	1,1,4a-Trimethyl-5,6-dimethylenedecahydronaphthalene	56
30	24,4807	0,4959	Glycoside, .alpha.-methyl-trtrakis-O-(trimethylsilyl)-	87
31	24,6991	0,7669	Trimethylsilyl 3,5-dimethoxy-4-(trimethylsilyloxy)benzoate	91
32	24,9712	14,4927	D-Mannitol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	81
33	25,0495	0,1867	Glucose oxime hexakis(trimethylsilyl)	55
34	25,4617	1,1406	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, muco-	87
35	25,5895	6,0178	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	43
36	25,709	1,1013	Nickel, (.eta.-4-diallyl ether)-(2,4-dimethyl-3-pentylisonitrile)	60
37	26,0759	0,327	D-Xylose, tetrakis(trimethylsilyl)-	91
38	26,282	0,3528	Myo-Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	64
39	26,6571	0,517	Octanedioic acid, bis(tert-butylidimethylsilyl) ester	59
40	26,8467	0,1711	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	68

**Tabela 2.7** - (A3R1ETA) Extrato de ramos de *Eucalyptus globulus* em etanol. (cont.)

Pico	TR (min)	Área (%)	Composto	Qualidade (%)
41	27,5103	2,3003	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	98
42	27,9926	4,9131	Myo-Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	90
43	28,2481	0,4307	Iron, bis(N,N,N'-trimethyl-o-phenylenamine-N'-amino-)	78
44	30,1896	0,2534	(3-Thio-2-benzo[b]thienylidene)-4-methoxyaniline	25
45	30,9769	0,3896	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	95
46	31,4385	0,1696	1-[2-Ethoxyethyl]-5-[4-aminobenzenesulfonyl]benzimidazole	55
47	31,892	0,4297	2-O-Glycerol-.alpha.-d-galactopyranoside, hexa-TMS	93
48	33,3965	0,1688	1-Phenyl-3-[bis(methoxycarbonyl)methyl]hex-1-en-4-yne	90
49	33,5078	0,9968	Dehydroabietic acid, trimethylsilyl ester	87
50	33,8788	0,1714	D-Galactose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	38
51	33,9488	0,1979	Thymol-.beta.-d-glucopyranoside, tetrakis(O-trimethylsilyl)-	68
52	34,2168	0,1941	1,2,4,8-Tetramethylbicyclo[6.3.0]undeca-2,4-diene	60
53	34,4352	0,3089	3-Bromo-5-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde	86
54	35,5976	0,3555	.alpha.-D-Glucopyranuronic acid, 1,2,3,4-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-, trimethylsilyl ester	80
55	36,3973	0,4379	1H-Pyrrole, 2,3,4,5-tetraphenyl-	53
56	36,76	1,0312	Scopolin, tetra(trimethylsilyl)-	40
57	37,3165	0,1674	1,2,4,8-Tetramethylbicyclo[6.3.0]undeca-2,4-diene	80
58	37,6009	0,1496	9(1H)-Phenanthrone, 2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a-decahydro-	70
59	37,8853	0,268	Pregn-5-en-20-one, 3,8,12,14-tetrahydroxy-, (3.beta.,12.beta.,14.beta.,17.alpha.)-	93
60	38,0213	1,0991	Thymol-.beta.-d-glucopyranoside, tetrakis(O-trimethylsilyl)-	49
61	38,2852	5,7411	D-Turanose, heptakis(trimethylsilyl)-	43
62	38,4129	0,1559	D-Galactose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	87
63	38,8128	0,1647	2-Thiobarbituric acid, S-trimethylsilyl-, bis(trimethylsilyl) ether	70
64	38,8746	0,1603	D-Galactose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	87
65	39,0972	0,2873	Lyxose, tetra-(trimethylsilyl)-ether	52
66	39,2126	0,6332	1,1,4a-Trimethyl-5,6-dimethylenedecahydronaphthalene	74
67	40,3173	0,3302	Pyrrole, 2-(2-naphthyl)-3,5-diphenyl-	30
68	40,7006	0,164	Benzeneacetic acid, 3-methoxy-.alpha.-4-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, ethyl ester	64
69	40,8902	0,3927	Tricosane	97
70	41,3849	0,2074	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]-	22
71	41,5951	0,8745	Androstan-17-ol, 5,6-epoxy-3-fluoro-, acetate, (3.alpha.,5.alpha.,6.alpha.,17.beta.)-	91
72	42,0403	0,2371	Benzeneacetic acid, 3-methoxy-.alpha.-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	58
73	42,2958	0,276	Indolizine, 2-(4-bromophenyl)-5-(1-piperidinyl)-	91
74	42,4648	0,4715	Vitexin xyloside	50
75	42,9183	0,6367	6-Methyl-2-(4-methoxyphenyl)-7-(2,4,5-trimethylphenylmethyl)indolizine	38
76	43,4417	0,6255	Phosphorothioic acid, O,O-diethyl O-(p-methylsulfonyl)phenyl ester	74
77	43,5778	0,177	1,2,3,4-Tetrahydro-3-isopropyl-5-methyl-1-oxonaphthalene dinitrophenylhydrazone	2,4- 45

**Tabela 2.7** - (A3R1ETA) Extrato de ramos de *Eucalyptus globulus* em etanol. (cont.)

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
78	43,8828	0,2553	D-Arabinonic acid, 2,3,5-tris-O-(trimethylsilyl)-, .gamma.-lactone	60
79	45,4409	0,533	1-Acetamidopyrene	43
80	45,6305	0,1742	19-Norpregn-5(10)-en-20-yn-3-one, 17-[(trimethylsilyl)oxy]-, (17.alpha.)-	59
81	46,389	0,6555	Stigmastan-3,5-diene	45
82	47,1309	0,1909	6-Cyclopropyl-4-furan-2-yl-2-methylsulfanyl-nicotinonitrile	42
83	47,2999	1,0363	1,2-Dicarbododecaborane(12), 1-[(propylthio)methyl]-	90
84	49,0188	0,2315	D-Turanose, heptakis(trimethylsilyl)-	12
85	49,1259	0,2822	9(1H)-Phenanthrone, 2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a-decahydro-	53
86	49,7236	0,4708	Z-11,13-Tetradecadien-1-ol acetate	59
87	53,8374	0,2775	3-Bromo-5-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde	25

**Tabela 2.8** – (A2R1DIC) Extrato de estilha de *Eucalyptus globulus* em diclorometano.

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
1	9,4519	1,0994	Trimethylsilyl ether of glycerol	87
2	18,5985	0,4523	Androst-2,16-diene	95
3	19,5219	0,616	Silane, dimethyl(2,5-dichlorophenoxy)propoxy-	35
4	19,9547	1,094	6,10-Methano-19-norandrost-4-ene-3,17-dione, 6-methoxy-	90
5	20,643	2,5827	Xylitol, 1,2,3,4,5-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	84
6	21,2078	0,4098	Xyloic acid, 2,3,4-tris-O-(trimethylsilyl)-, .delta.-lactone, D-	50
7	21,892	1,5873	Benzoic acid, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	94
8	22,1228	0,6195	Propanoic acid, 2-methyl-2,3-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	46
9	22,4444	0,6831	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	58
10	22,9596	0,8014	Benzoic acid, 3,4-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	96
11	23,31	1,4952	.beta.-D-Galactofuranose, 1,2,3,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	53
12	23,5614	0,5585	1,3,5-Triazine, 2,4,6-tris[(trimethylsilyloxy)-	53
13	24,0808	0,6398	Phthalic acid, butyl isohexyl ester	86
14	24,2663	3,8782	Glucopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, D-	94
15	24,4394	0,7049	Gluconic acid, 2,3,5,6-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-, lactone	81
16	24,6743	2,3431	Trimethylsilyl 3,5-dimethoxy-4-(trimethylsilyloxy)benzoate	93
17	24,8804	1,0481	d-Galactose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, o-methyloxyme, (1Z)-	47
18	25,2184	1,1211	Glucopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, D-	90
19	25,408	2,0974	O,O,O'-Tris-trimethylsilylmalonate	64
20	25,5812	0,3998	n-Pentadecanoic acid, trimethylsilyl ester	98
21	25,6842	2,0852	1-Heptene, 1,3-diphenyl-1-(trimethylsilyloxy)-	40
22	26,0676	2,9377	.beta.-D-Glucopyranose, 6-O-methyl-1,2,3,4-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	91
23	26,9084	0,7145	3,5-Dimethoxy-4-(trimethylsilyloxy)cinnamaldehyde	70
24	27,5267	13,008 7	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	99
25	27,9596	1,8179	Myo-Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	91
26	28,2069	0,5991	7-Methyl-4-azafluorenone, 2,4,6-trimethylphenylimine	44
27	29,9587	0,5483	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	35
28	30,441	2,4652	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, trimethylsilyl ester	95
29	30,5358	2,1201	Oleic acid, trimethylsilyl ester	99
30	30,9892	2,5409	Octadecanoic acid, trimethylsilyl ester	97
31	32,1598	0,8124	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	55
32	33,4088	0,7206	Benzoic acid, 4-(3,4,5-trimethoxybenzylideno)-, ethyl ester	43
33	34,2497	0,8422	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	46
34	35,7995	1,5298	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	83
35	36,2159	2,0429	Benzeneacetic acid, 3-methoxy-.alpha.,4-bis[(trimethylsilyloxy)-, ethyl ester	30
36	36,3849	2,0166	Silane, dimethylisobutoxyheptadecyloxy-	50

**Tabela 2.8** - (A2R1D1C) Extrato de estilha de *Eucalyptus globulus* em diclorometano. (cont.).

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
37	36,7393	1,4737	Thymol-.beta.-d-glucopyranoside, tetrakis(O-trimethylsilyl)-	80
38	37,201	0,6068	Docosanoic acid, tert-butyl dimethylsilyl ester	58
39	37,3247	0,5876	(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethylene glycol tris(trimethylsilyl) ether	53
40	38,0584	1,4265	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	55
41	38,248	0,5247	Thymol-.beta.-d-glucopyranoside, tetrakis(O-trimethylsilyl)-	53
42	39,1548	1,8323	Docosanoic acid	4
43	39,769	1,4138	3,6-Dioxa-2,4,5,7-tetrasilaoctane, 2,2,4,4,5,5,7,7-octamethyl-	52
44	41,3683	1,4065	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	45
45	42,8728	1,3606	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	60
46	43,0872	0,3938	Stigmastan-3,5-diene	86
47	43,5818	1,6432	Stigmastan-3,5-diene	98
48	44,299	0,8929	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	60
49	45,3295	0,4828	6,11-Dihydroxy-3,8-dimethoxy-1-methyl-10H-benzo(b)xanthene-7,10,12-trione	81
50	46,5702	8,2947	Stigmastan-3,5-diene	52
51	46,6609	8,7126	1,2-Dimethyl-4-tertbutyl-6-cyclopentylbenzene	38
52	46,9206	0,7727	Benzoic acid, 2,5-bis(trimethylsiloxy)-, trimethylsilyl ester	62
53	47,0855	0,9951	Stigmastan-3,5-diene	95
54	47,2256	0,4065	Trimethylsilyl 4-methoxy-2-(2-oxo-2-((trimethylsilyl)oxy)ethoxy)benzoate	25
55	47,576	0,503	Benzenesulfonamide, 4-cyclohexyl-N-(1,1-dioxotetrahydro-1.lambda.(6)-thiophen-3-yl)-N-methyl-	51
56	47,9305	0,8097	D-Galactose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	42
57	48,0913	0,4701	Thiophene-3-carboxylic acid, 2-amino-4-(3,4-dimethylphenyl)-, propyl ester	38
58	48,9033	1,8689	4-Pentynoic acid, 5-bromo-, 2-phenoxyethyl ester	38
59	49,3649	1,0666	Silane, dimethyldi(3,5-difluorophenoxy)-	45
60	50,2924	0,6018	2-(3-Carboethoxyphenylamino)-4,6-diphenylpyrimidine	25
61	50,4202	0,4194	4-Chloro-1-dimethylphenylsilyloxybenzene	55

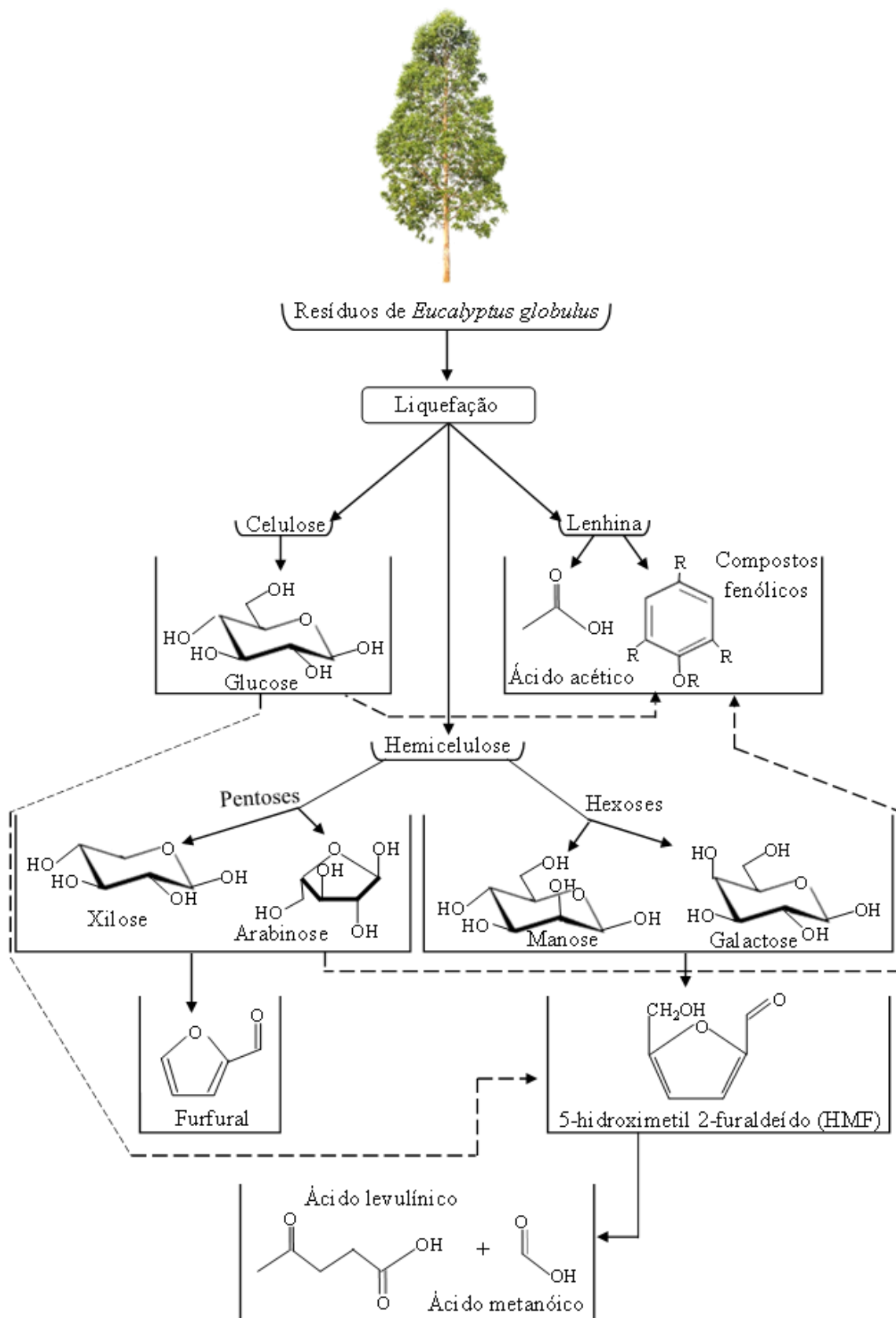
**Tabela 2.9** - (A2R1ETA) Extrato d de *Eucalyptus globulus* em etanol.

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
1	5,9649	0,1848	3,8-Dioxa-2,9-disiladecane, 2,2,9,9-tetramethyl-	70
2	8,6936	0,3604	Butane, 1,2,3-tris(trimethylsiloxy)-	72
3	9,4686	4,2946	Trimethylsilyl ether of glycerol	90
4	10,7587	0,634	Butanedioic acid, bis(trimethylsilyl) ester	46
5	11,0926	0,2901	Propanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	87
6	15,7669	2,3418	Butane, 1,2,3,4-tetrakis[(trimethylsilyloxy)-	81
7	18,2896	1,6083	Arabinofuranose, 1,2,3,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	91
8	18,607	0,475	Xylopyranoside, methyl 2,3,4-tris-O-(trimethylsilyl)-, .alpha.-D-	72
9	19,959	0,3699	Triphenyleno[2,1-b]thiophene	46
10	20,0662	0,2501	Mannose, 6-deoxy-2,3,4,5-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-, L-	87
11	20,7051	13,2825	Xylitol, 1,2,3,4,5-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	95
12	21,8221	0,7745	D-Glycero-L-manno-Heptonic acid, 2,3,5,6,7-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, .gamma.-lactone	64
13	21,9004	0,6593	Benzoic acid, 3-methoxy-4-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	94
14	22,1189	0,1804	D-Arabino-Hexonic acid, 3-deoxy-2,5,6-tris-O-(trimethylsilyl)-, .gamma.-lactone	35
15	22,4528	2,0037	Silane, (1,2,4,5-cyclohexanetetrayltetraoxy)tetrakis[trimethyl-	72
16	22,6177	0,339	Silane, (1,2,4,5-cyclohexanetetrayltetraoxy)tetrakis[trimethyl-	78
17	22,8073	0,1956	.beta.-D-Galactofuranose, 1,2,3,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	87
18	22,9639	0,2861	Benzoic acid, 3,4-bis[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester	94
19	23,3143	1,5979	Pseudo uridine penta-tms	59
20	24,2788	4,6556	.beta.-D-Glucopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	93
21	24,4643	0,589	Talose, 2,3,4,5,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-	91
22	24,6951	2,6503	Trimethylsilyl 3,5-dimethoxy-4-(trimethylsilyloxy)benzoate	87
23	24,9548	16,6759	Trimethylsilyl ether of glucitol	83
24	25,0249	0,2937	Trimethylsilyl ether of glycerol	49
25	25,334	0,7235	11-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanophenazine-1-carboxylic acid, methyl ester	90
26	25,4206	0,8108	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	59
27	25,5195	1,6664	Phosphorothioic acid, O,O-diethyl O-(p-methylsulfonyl)phenyl ester	60
28	25,7751	3,5747	2',4'-Dihydroxyacetophenone, bis(trimethylsilyl) ether	53
29	26,0966	5,1577	Galactopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis-O-(trimethylsilyl)-, .beta.-d-	90
30	26,8344	0,6118	Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-, scyllo-	80
31	26,9086	0,2456	6-Chloro-3-ethoxycarbonyl-2-methyl-4-phenylquinoline	30
32	27,4651	0,5855	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	97
33	27,9597	1,4764	Myo-Inositol, 1,2,3,4,5,6-hexakis-O-(trimethylsilyl)-	91
34	28,1534	0,225	N'-(2-Nitrobenzylidene)isonicotinohydrazide, N-tert.-butyldimethylsilyl-	72
35	28,2647	2,8338	Iron, bis(N,N,N'-trimethyl-o-phenylenamine-N'-amino-)	60
36	29,2004	0,2844	5-Methyl-2-(N-ethyl-p-chlorophenylamino)-2-thiazoline	53
37	30,0743	0,6336	Fumaric acid, 3,5-difluorophenyl undecyl ester	60
38	30,5071	0,1831	Benzenemethanamine, .alpha.-(2-imino-1-methyl-2-phenylethylidene)-N-phenyl-	50
39	30,9605	0,3556	Octadecanoic acid, tert-butyldimethylsilyl ester	78

**Tabela 2.9** - (A2R1ETA) Extrato de estilha de *Eucalyptus globulus* em etanol. (cont.).

<b>Pico</b>	<b>TR</b> (min)	<b>Área</b> (%)	<b>Composto</b>	<b>Qualidade</b> (%)
40	32,8525	0,201	Silane, dimethyl(octadecyloxy)propyl-	50
41	35,9605	0,2886	2-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid, trimethylsilyl ether, trimethylsilyl ester	80
42	36,2078	0,6677	(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethylene glycol tris(trimethylsilyl) ether	72
43	36,3727	0,5454	1-(p-Methoxycarbonylphenyl)-3-(6-methyl-3-pyridyl)-5-phenyl-2-pyrazoline	53
44	36,7395	0,3312	Thymol-.beta.-d-glucopyranoside, tetrakis(O-trimethylsilyl)-	38
45	37,3248	0,4511	(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethylene glycol tris(trimethylsilyl) ether	60
46	37,4073	0,1758	2-[4-(2-Methyl-piperidine-1-sulfonyl)-phenyl]-ethylamine	47
47	38,2935	14,6876	Scopolin, tetra(trimethylsilyl)-	27
48	38,4419	0,6771	Scopolin, tetra(trimethylsilyl)-	41
49	39,1426	0,4934	Formic acid, (3,5-dinitrophenyl)amino-, [3-(ethoxycarbonyl)prop-2-yl] ester	9
50	40,474	0,2018	Thiazole-4-carboxylic acid, 2-(5-trifluoromethyl-4-phenyl-2-thienyl)-5-methyl-	90
51	40,9645	0,2	Piperidine, 1-(5-trifluoromethyl-2-pyridyl)-4-(1H-pyrrol-1-yl)-	91
52	41,1748	0,5222	7-Chloro-3,4-dihydro-3-[4-[methylthio]phenyl]-1,9(2H,10H)-acridinedione	74
53	42,2794	0,6078	Indolizine, 2-(4-bromophenyl)-5-(1-piperidinyl)-	95
54	42,5556	0,375	D-Xylose, tetrakis(trimethylsilyl)-	41
55	43,7386	0,2064	Acetamide, N-[2-[[2-[2-(2-nitrophenyl)ethenyl]phenyl]azo]phenyl]-	64
56	46,3684	1,7534	Stigmastan-3,5-diene	52
57	46,488	0,2291	2-Propenoic acid, 2-chloro-3-(2,6-dichlorophenyl)-, ethyl ester	25
58	47,5308	0,1755	9(1H)-Phenanthrone, 2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a-decahydro-	53
59	48,8581	0,8668	Pentasiloxane, dodecamethyl-	53
60	49,4599	0,3967	6H-Furo[2',3':4,5]oxazolo[3,2-a]pyrimidin-6-one, 3-(acetyloxy)-2,3,3a,9a-tetrahydro-2-[[[(trimethylsilyl)oxy]methyl]-, [2R-(2.alpha.,3.beta.,3a.beta.,9a.beta.)]-	59
61	50,5687	0,2429	Octadecanoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-, methyl ester	46
62	51,4962	0,1741	Acetamide, N-[2-[[2-[2-(2-nitrophenyl)ethenyl]phenyl]azo]phenyl]-	90
63	51,8713	0,9075	Picolinyl 9c,11t,13t-octadecatrienoate	90
64	52,7204	0,2617	9(1H)-Phenanthrone, 2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,8a-decahydro-	53

**ANEXO B - Esquema sumário com alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação de resíduos de *Eucalyptus globulus* (casca e ramos)**



**Figura 3.8** - Esquema sumário de apenas alguns dos compostos químicos que podem resultar da liquefação da biomassa lenhocelulósica (Mateus et al. (2017 b), Wettstein et al. (2012); Rasmussen et al. (2014), Huang and Fu (2013))

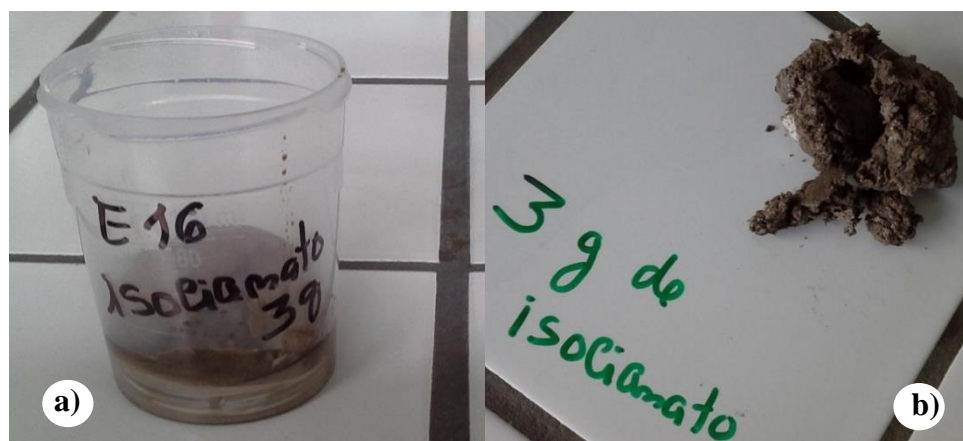
**ANEXO C - Comparação entre as espumas de PU obtidas com o licor RE\_009 e as obtidas com o licor RE\_020**

Comparação entre as espumas de PU obtidas com o licor RE\_009 e as obtidas com o licor RE\_020.

## 1. Estudo da influência da massa de isocianato

### 1.1. Uso de 3 g de isocianato

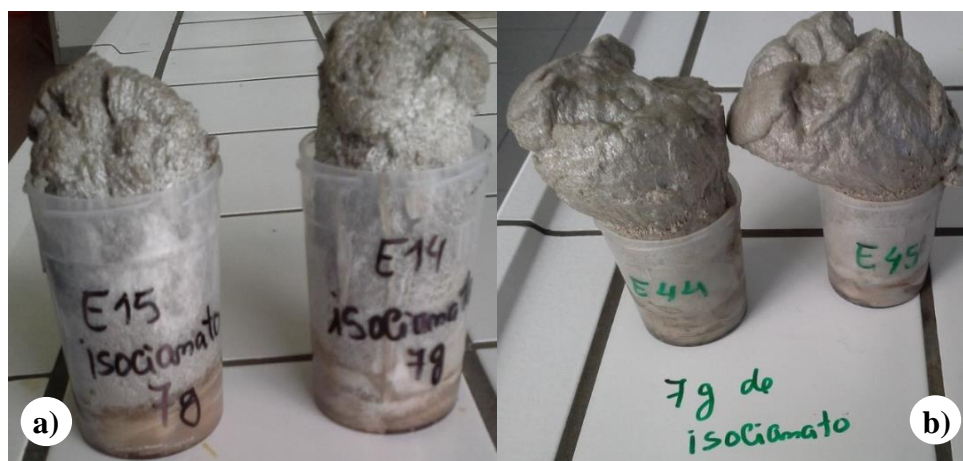
Como se observa na Figura 5.14, a utilização de 3 g de isocianato não permite a síntese de espumas de PU, pois não se verificou crescimento, ficando apenas uns restos no copo. É de salientar que na Figura 5.14 a) e Figura 5.14 b), esses restos correspondem respetivamente, a um valor de 0,44 e de 0,42, de índice  $R_{NCO/OH}$ .



**Figura 5.14** – Utilização de 3 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE\_009 (a) e RE\_020 (b).

### 1.2. Uso de 7 g de isocianato

Quanto à utilização de 7 g de isocianato na produção de espumas PU, notou-se algumas diferenças consoante se usa o licor RE\_009 ou o licor RE\_020. A Figura 5.13 mostra essas diferenças, e evidencia que as espumas E44 e E45, com índice  $R_{NCO/OH}$ , 0,96 e 1,02, respetivamente (Figura 5.15 b)), obtidas a partir de RE\_020 cresceram mais e apresentaram uma cor acastanhada, já as espumas E15 e E14, com índice  $R_{NCO/OH}$ , 0,94 e 0,97, respetivamente (Figura 5.15 a)) feitas a partir do RE\_009 são mais acinzentadas. Observou-se ainda, que houve maior libertação de calor no caso das E44 e E45, pois o aquecimento dos copos foi bastante mais acentuado.



**Figura 5.15** – Utilização de 7 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE\_009 (a) e RE\_020 (b).

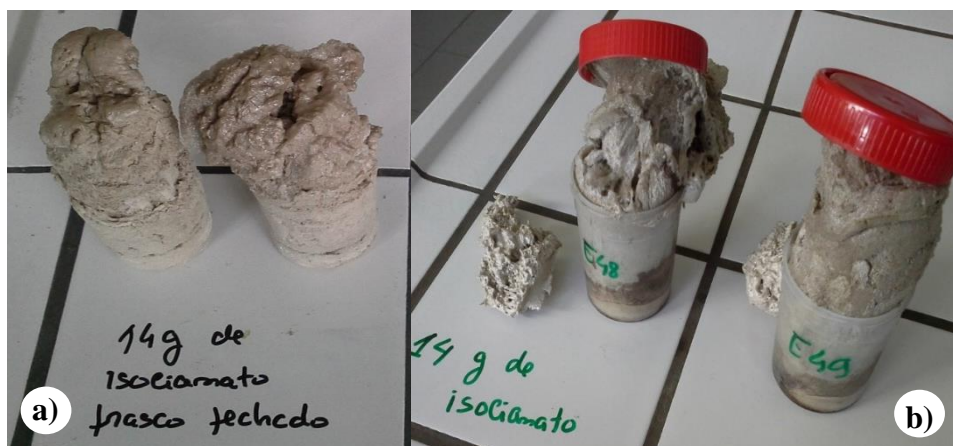
### 1.1. Uso de 14 g de isocianato

Como se observa na Figura 5.16, as espumas feitas com 14 g de isocianato cresceram bastante mais do que as apresentadas na Figura 5.15. Nota-se ainda que, no caso das E46 e E47 (Figura 5.14 b)) obtidas a partir do licor RE\_020, as partes que cresceram fora do copo são menos irregulares do que as E18 e E19 (Figura 5.16 a)) obtidas do licor RE\_009. Convém frisar que todas estas espumas têm um índice  $R_{NCO/OH}$  aproximadamente de 2 (Anexo F.)



**Figura 5.16** – Utilização de 14 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE\_009 (a) e RE\_020 (b).

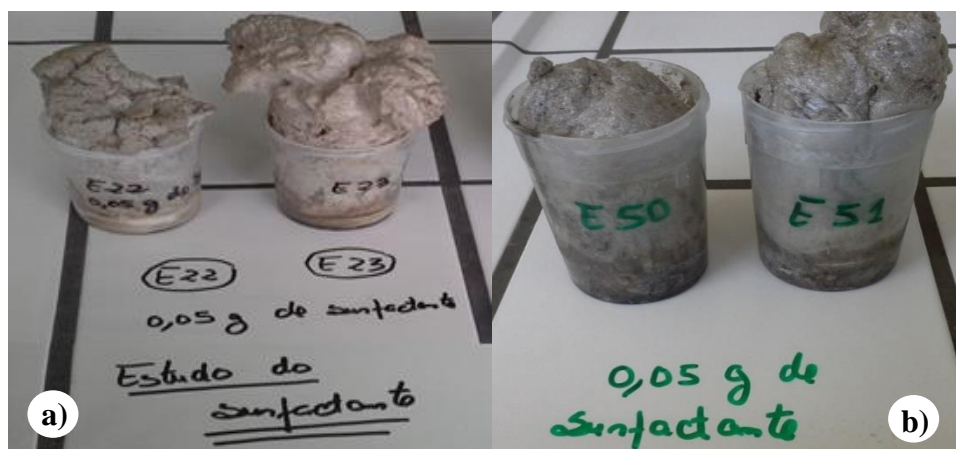
Verificou-se utilizando 14 g de isocianato e colocando a tampa, no frasco, no momento do crescimento, no caso das espumas E20 e da E21, feitas a partir do licor RE\_009 (Figura 5.17 a)), a pressão dos gases formados durante as reações, foi de tal forma, que fez projetar as tampas dos copos, apesar de terem sido enroscadas. Já, nas espumas E48 e E49, (Figura 5.17 b)), obtidas do licor RE\_020, as tampas não foram projetadas e ficaram coladas às próprias espumas.



**Figura 5.17** – Utilização de 14 g de isocianato na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE\_009 (a) e RE\_020 (b), com colocação da tampa no momento do crescimento.

## 2. Estudo da influência da massa de surfactante

Com 0,05 g de surfactante, os resultados também foram bem diferentes consoante se usa o licor RE\_009 ou licor RE\_020. Conforme se observa na Figura 5.18 b), no caso RE\_020, as espumas E50 e E51 cresceram menos, ficaram mais cinzentas, e mais rígidas e pareceram mais resistentes, do que as E22 e E23 (Figura 5.18 a)) feitas a partir do RE\_009.



**Figura 5.18** – Utilização de 0,05 g de surfactante na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE\_009 (a) e RE\_020 (b).

De modo análogo ao que se verificou com 0,05 g de surfactante, também com a utilização de 0,2 g de surfactante, se verificou, como se nota na Figura 5.19 b), que as espumas E52 e E53, obtidas de RE\_020 cresceram menos, ficaram mais cinzentas e mas parecem mais resistentes, do que as E24 e E25, da Figura 5.19 a), obtidas de RE\_009.

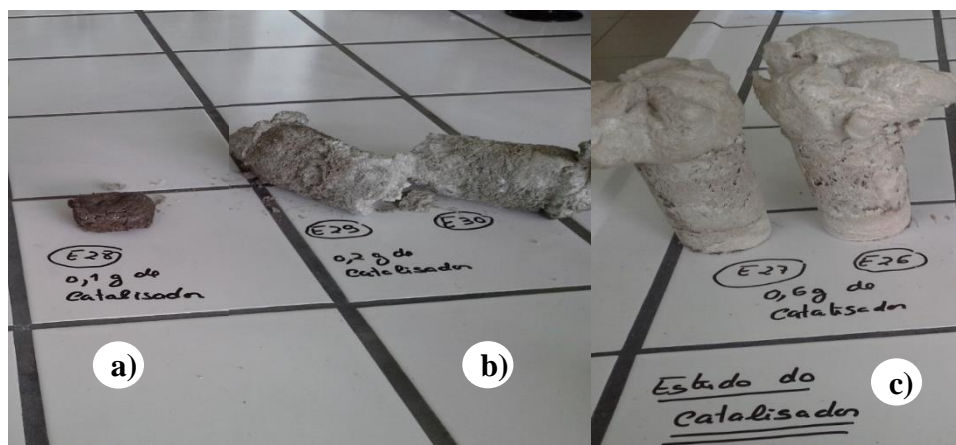


**Figura 5.19** – Utilização de 0,2 g de surfactante na síntese de espumas de PU a partir dos licores RE\_009 a) e RE\_020 b).

### 3. Estudo da influência da massa de catalisador

Nas Figuras 5.20 e 5.21 observam-se os resultados da síntese de espumas quando se alterou a massa de catalisador e estes foram bem diferentes consoante o licor utilizado.

Quando se utilizou 0,1 g de catalisador, com o licor RE\_009 a espuma não cresceu (Figura 5.20 a)). Mas utilizando 0,1 g de catalisador e o licor RE\_020, conforme se observa Figura 5.21 a), as espumas (E58 e E59) cresceram bastante e até atingiram maior altura do que as conseguidas com 0,2 g de catalisador neste mesmo licor (E56 e E57) (Figura 5.21 b)).



**Figura 5.20** – Utilização de 0,1 g, 0,2 g e 0,6 g de catalisador na síntese de espumas de PU a partir do licor RE\_009.



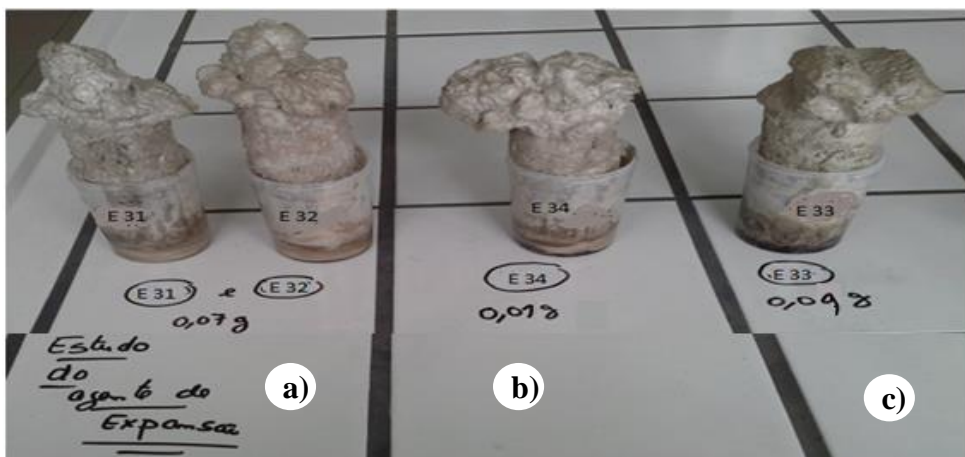
**Figura 5.21** – Utilização de 0,1 g, 0,2 g e 0,6 g de catalisador na síntese de espumas de PU a partir do licor RE\_020.

Quando se usou 0,2 g de catalisador, as espumas obtidas com o RE\_009 (E29 e E30, da Figura 5.20 b)) ficaram com uma cor esbranquiçada e esfurelam facilmente ao toque, já as obtidas com esta massa de catalisador mas com o licor RE\_020 (E56 e E57, da Figura 5.21 b)) têm uma cor mais acastanhada e não esfurelam.

Com a utilização de 0,6 g de catalisador as espumas feitas a partir de RE\_009 ficaram bastante esbranquiçadas (E26 e E27, da Figura 5.20 c)), ao passo que as espumas obtidas de RE\_009 (E54 e E55, Figura 5.21 c)) são escuras e extremamente duras.

#### 4. Estudo da influência da massa de agente de expansão

Verificou-se que quando se usou 0,09 g de massa de agente de expansão, a espuma E33 (Figura 5.22 c)), parece mais resistente que as restantes espumas (E31, E32, E34), (Figura 5.22 a) e Figura 5.22 b)), feitas com outras massas de agente de expansão, e também, com o licor RE\_009.



**Figura 5.22** – Utilização de 0,07 g, 0,01 g e 0,09 g de agente de expansão na síntese de espumas de PU a partir do licor RE\_009.

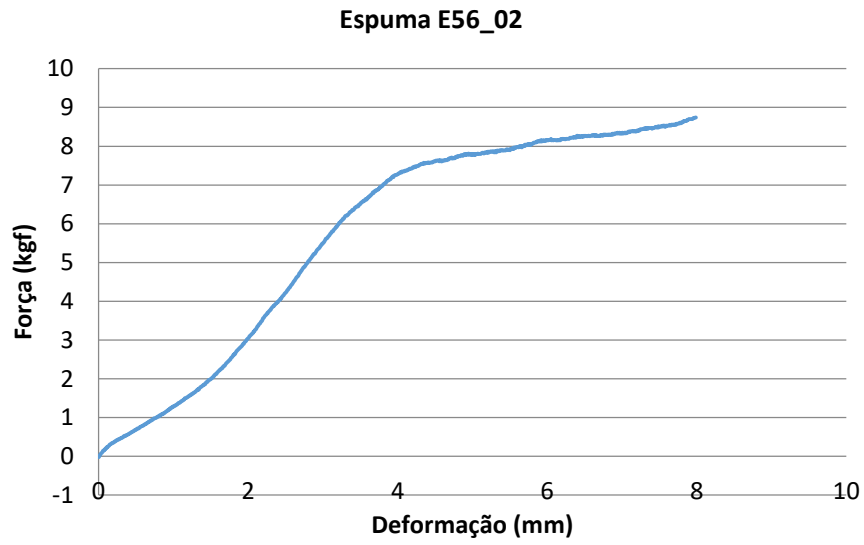
Comparando com as espumas obtidas com o licor RE\_020, da Figura 5.23, no caso da utilização de 0,1 g de agente de expansão, as espumas E62 e E63 (Figura 5.23 a)), cresceram mais fora do copo, isto é expandiram-se mais do que a E33 (Figura 5.22 c)), obtida com o RE\_009. Verificou-se ainda que, com utilização do licor RE\_020, das espumas da Figura 5.23 as que pareceram mais resistentes foram as E64 e E65 (Figura 5.23 b)).



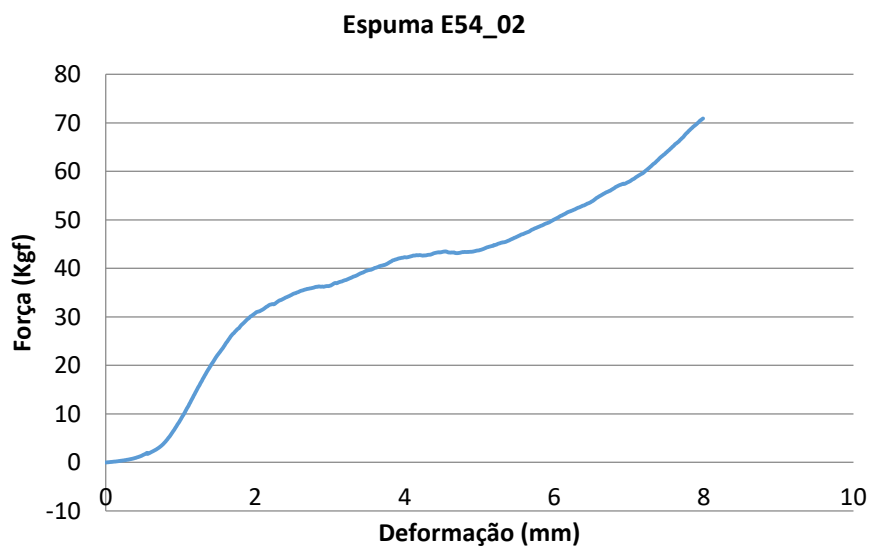
**Figura 5.23** – Utilização de 0,1 g e 0,07 g de agente de expansão na síntese de espumas de PU a partir do licor RE\_020.

Por fim, salienta-se que de todas as espumas de PU obtidas de ramos *Eucalyptus globulus* liquefeitos, as espumas E54 e E55, da Figura 5.21 c), são notoriamente as mais duras de todas.

## **ANEXO D - Exemplos de curvas características tensão vs. deformação**



**Figura 5.24** – Curva força vs. deformação para a espuma E56\_02.



**Figura 5.25** – Curva força vs. deformação para a espuma E54\_02.

**ANEXO E - Propriedades (índice  $R_{NCO/OH}$ , densidade, módulo de compressão e resistência de compressão) das espumas de PU obtidas de ramos de *Eucalyptus globulus* liquefeitos**

**Tabela 5.17** - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir do licor RE\_009.

Estudo	Código	Índice NCO/OH	Densidade [kg/ m <sup>3</sup> ]	Módulo de compressão [kPa]	Resistência à compressão (10%) [kPa]
Massa de isocianato	E14	0,97	56,6 ± 13,8	71,8 ± 29,8	1,70 ± 0,85
	E15	0,94	57,8 ± 11,4	65,8 ± 25,5	2,29 ± 1,08
	E16	0,44			
	E18	2,00	58,1 ± 10,4	253,3 ± 103,5	14,29 ± 9,65
	E19	2,08	25,5 ± 2,1	65,2 ± 14,7	4,91 ± 1,10
	E20*	2,20	56,9 ± 9,1	728,5 ± 307,6	45,8 ± 24,8
	E21*	2,22	64,7 ± 4,0	301,8 ± 298,3	16,0 ± 13,1
Massa de surfactante	E22	1,03	55,0 ± 8,5	82,8 ± 32,5	7,97±4,46
	E23	1,03	38,1 ± 3,5	178,5 ± 54,8	11,93±4,60
	E24	1,01	30,1 ± 2,2	44,5 ± 10,4	4,29 ± 0,14
	E25	1,00	32,3 ± 2,8	60,5 ± 21,9	5,22 ± 2,18
Massa de catalisador	E26	1,11	39,8 ± 7,8	193,0 ± 35,7	15,1 ± 5,5
	E27	1,07	45,1 ± 15,0	189,2 ± 55,4	14,4 ± 1,9
	E29	1,11	30,2 ± 1,5	a)	a)
	E30	1,11	38,7 ± 9,1	a)	a)
Massa de água	E31	1,11	32,5 ± 3,4	34,4 ± 14,1	2,87 ± 1,67
	E32	1,16	27,9 ± 3,0	55,6 ± 16,2	4,83 ± 1,50
	E33	1,03	32,3 ± 1,8	122,7 ± 28,9	11,74 ± 2,33
	E34	1,11	30,0 ± 2,7	44,5 ± 14,0	3,65 ± 1,05
	E35	1,09	29,6 ± 3,6	74,0 ± 11,3	6,68 ± 0,27

\*com colocação de tampa quando a espuma começa a crescer. a) erro de leitura na máquina.

**Tabela 5.18** - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir do licor RE\_020

Estudo	Código	Índice NCO/OH	Densidade [kg/ m <sup>3</sup> ]	Módulo de compressão [kPa]	Resistência à compressão (10%) [kPa]
Massa de isocianato	E44	0,96	30,1 ± 14,0	82,6 ± 26,3	9,24 ± 6,48
	E45	1,02	26,5 ± 12,0	112,2 ± 42,8	9,69 ± 5,68
	E46	2,00	35,7 ± 14,1	462,8 ± 112,1	38,09 ± 8,07
	E47	2,08	36,5 ± 14,4	414,5 ± 35,3	39,62 ± 8,96
	E61	2,32	37,0 ± 8,7	323,6 ± 132,6	26,06 ± 9,63
	E48*	2,18	44,8 ± 4,4	582,0 ± 235,1	16,99 ± 5,00
	E49*	2,00	41,3 ± 4,4	296,2 ± 164,8	17,10 ± 4,65
Massa de surfactante	E50	1,04	60,2 ± 7,2	488,6 ± 340,0	61,04 ± 10,3
	E51	1,11	54,1 ± 9,7	485,0 ± 340,0	58,74 ± 10,3
	E52	1,06	41,4 ± 19,7	154,0 ± 6,8	20,89 ± 7,08
	E53	0,99	37,7 ± 13,7	195,5 ± 69,1	16,65 ± 1,48
Massa de catalisador	E54	0,96	<b>97,2 ± 10,7</b>	<b>1691,3 ± 165,1</b>	<b>107,62 ± 1,14</b>
	E56	1,00	36,8 ± 6,3	249,5 ± 100,7	21,76 ± 7,53
	E57	1,06	33,7 ± 5,6	311,4 ± 171,0	16,49 ± 0,17
	E58	1,05	29,8 ± 6,4	238,0 ± 116,2	17,89 ± 1,19
	E59	1,04	31,6 ± 0,6	176,3 ± 28,4	18,27 ± 4,91
Massa de água	E62	1,13	34,6 ± 10,5	128,7 ± 27,0	14,78 ± 3,14
	E63	0,98	35,8 ± 21,3	131,6 ± 13,0	12,49 ± 2,00
	E65	1,08	32,2 ± 2,98	189,7 ± 26,6	20,33 ± 4,33

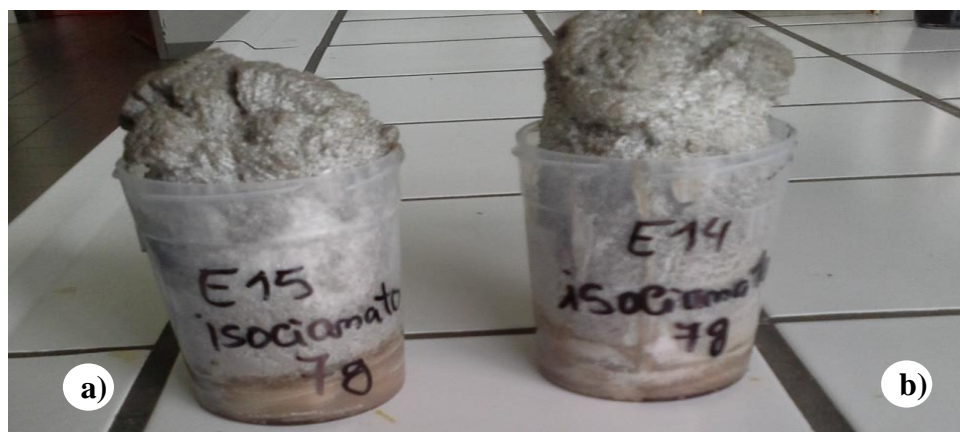
**Tabela 5.19** - Propriedades das espumas de PU obtidas a partir dos vários licores

Código Licor Temperatura, T Tempo, $\Delta t$ % liq.	Código Espuma	Índice NCO/OH	Densidade [kg/ m <sup>3</sup> ]	Módulo de compressão [kPa]	Resistência à compressão (10%) [kPa]
<b>RE_010</b> T= 180 °C $\Delta t$ = 60 min 56%	E37	1,89	22,1 ± 4,9	187,5 ± 32,9	18,7 ± 6,9
	E36	0,90	35,3 ± 5,0	220,4 ± 30,0	18,3 ± 5,6
<b>RE_011R</b> T= 180 °C $\Delta t$ = 30 min 41%	E38	0,99	Desprezei esta espuma		
	E43	1,01	33,1 ± 3,4	318,3 ± 2,3	30,9 ± 1,5
<b>RE_016</b> T= 180 °C $\Delta t$ = 15 min 45%	E40	1,04	35,3 ± 4,1	99,8 ± 42,8	8,5 ± 2,6
<b>RE_014R</b> T= 160 °C $\Delta t$ = 60 min 62%	E39	0,94	47,3 ± 7,7	200,4 ± 54,0	19,8 ± 8,9
<b>RE_015</b> T= 140 °C $\Delta t$ = 60 min 36%	E41	1,05	31,5 ± 1,8	72,7 ± 15,2	8,8 ± 1,4
<b>RE_009</b> T= 180 °C $\Delta t$ = 120 min 61%	E14	0,97	56,6 ± 13,8	71,8 ± 29,8	1,7 ± 0,9
	E15	0,94	57,8 ± 11,4	65,8 ± 25,5	2,3 ± 1,1

**ANEXO F - Comparação entre as espumas de PU obtidas dos vários licores de liquefação de ramos de *Eucalyptus globulus*. (Estudo da influência do tempo e da temperatura de liquefação)**

## 1. Comparação entre as espumas de PU obtidas dos vários licores de liquefação.

Neste anexo compara-se as espumas da Figura 5.26, obtidas a partir do licor RE\_009, cujas condições de liquefação foram  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\Delta t=120\text{ min}$ , com as espumas feitas a partir de licores, Figura 5.27, com outras condições de liquefação, mantendo constantes as massas de todos reagentes utilizados (7 g de isocianato, 0,3 g de catalisador, 0,03 g de agente de expansão e 0,14 g de surfactante).



**Figura 5.26** – Espumas de PU a partir do licor RE\_009, cujas condições de liquefação foram  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $\Delta t=120\text{ min}$ .

## 2. Estudo da influência do tempo de liquefação

Na Figura 5.27 mostram-se espumas, E36, E40, E43, obtidas para licores com igual temperatura de liquefação ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e diferentes tempos de liquefação (60 min, 15 min, e 30 min).



**Figura 5.27** – Espumas de PU a partir dos licores RE\_010, RE\_016 e RE\_011R cujos tempos de liquefação foram 60 min, 15 min e 30 min, respetivamente,  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Comparando as espumas, E36, E40 e E43, da Figura 5.27, notou-se que as espumas E36 e E43 foram as que cresceram mais. Comparando estas espumas com as E14 e E15, da Figura 5.26, obtidas do licor

RE\_009, licor de melhor rendimento de liquefação, notou-se que as E14 e E15 foram as que mais se esfarelam ao toque e mais acinzentadas.

### 3. Estudo da influência da temperatura de liquefação

Na Figura 5.28 mostram-se espumas obtidas para licores com igual tempo de liquefação (60 min) e diferentes temperaturas de liquefação (180 °C, 160 °C e 140 °C).



**Figura 5.28** – Espumas de PU a partir dos licores RE\_010, RE\_014 e RE\_015 cujas temperaturas de liquefação foram 180 °C, 160 °C e 140 °C, respetivamente, e  $\Delta t=60$  min.

Observando a Figura 5.28, nota-se que as espumas E36 e E41 cresceram mais atingindo uma maior altura fora do copo do que a espuma E39 que ficou mais pequena, mas pareceu que esta é mais consistente.

Em suma, de todas as espumas de PU feitas com os licores resultantes, de diferentes condições de liquefação (tempo e temperatura) de ramos de *Eucalyptus globulus* não houve nenhum licor que se destaca-se por dar origem a espumas mais consistentes. No entanto, parece que as espumas E14 e E15 feitas com licor RE\_009 (melhor licor em termos de conversão de biomassa) são as que se esfarelam mais e as de cor mais acinzentada.

**ANEXO G - Diagramas de entradas e de saídas dos processos de produção dos produtos de valor acrescentado**

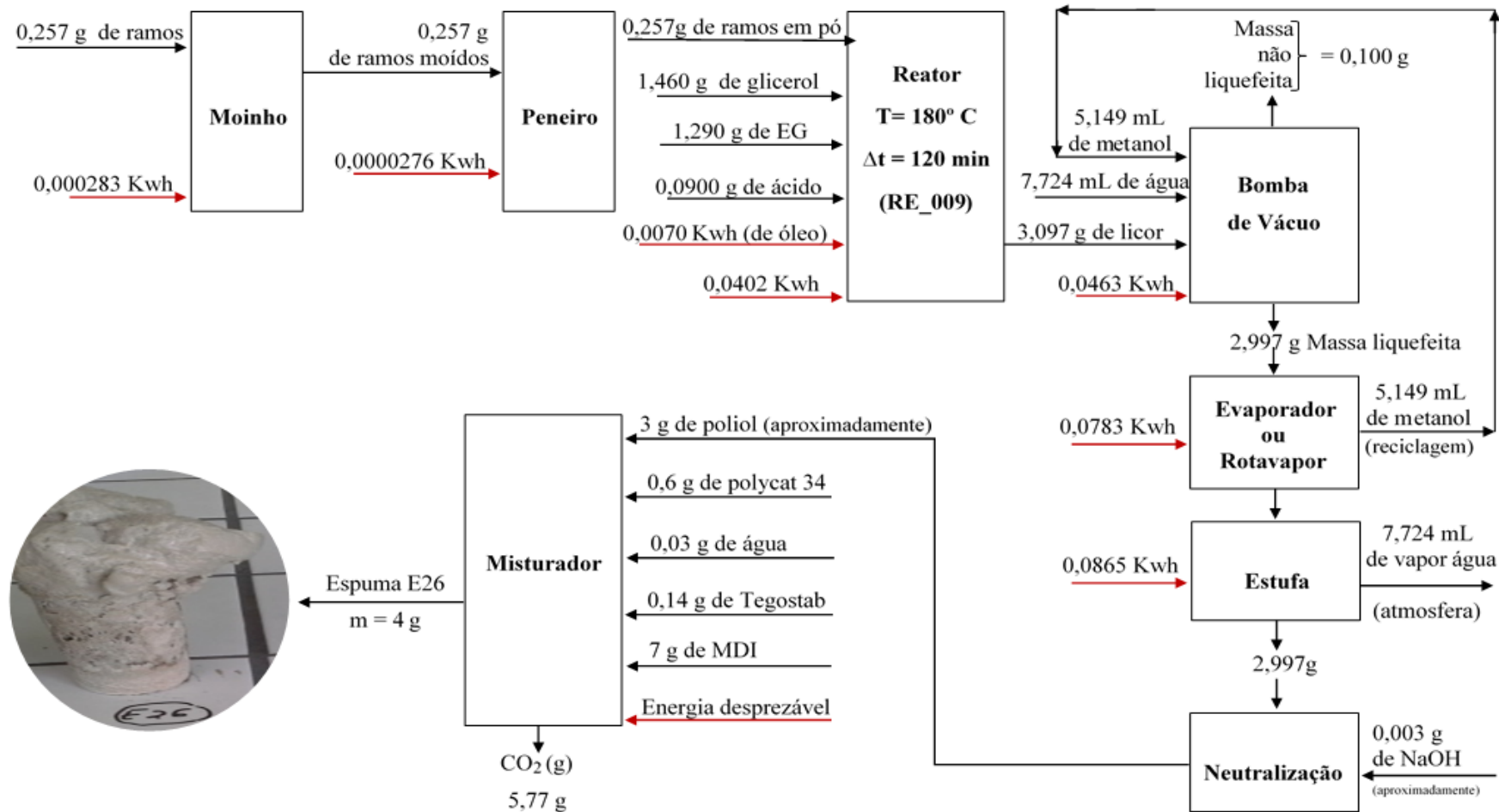


Figura 7.10 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção da espuma E26.

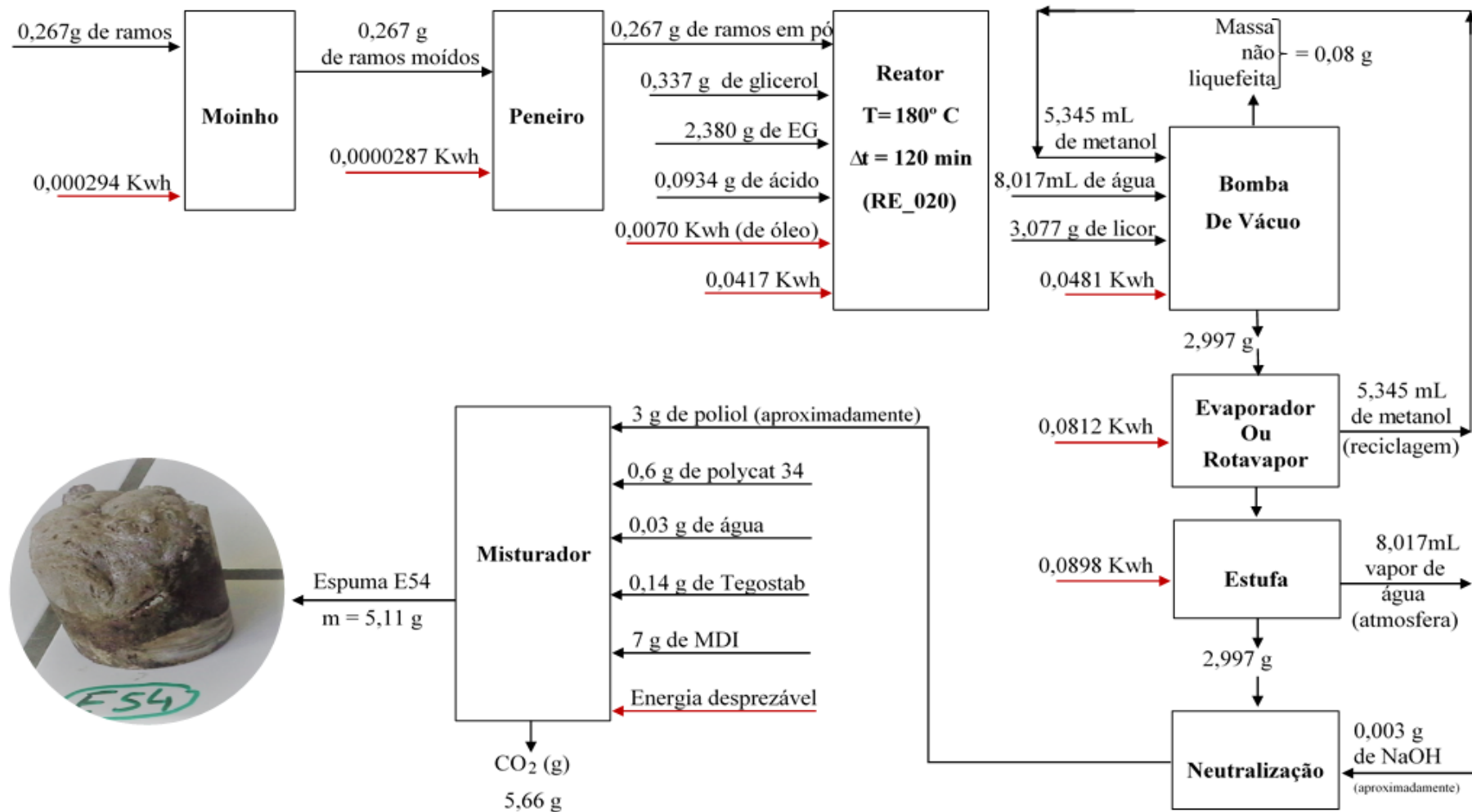


Figura 7.11 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção da espuma E54.

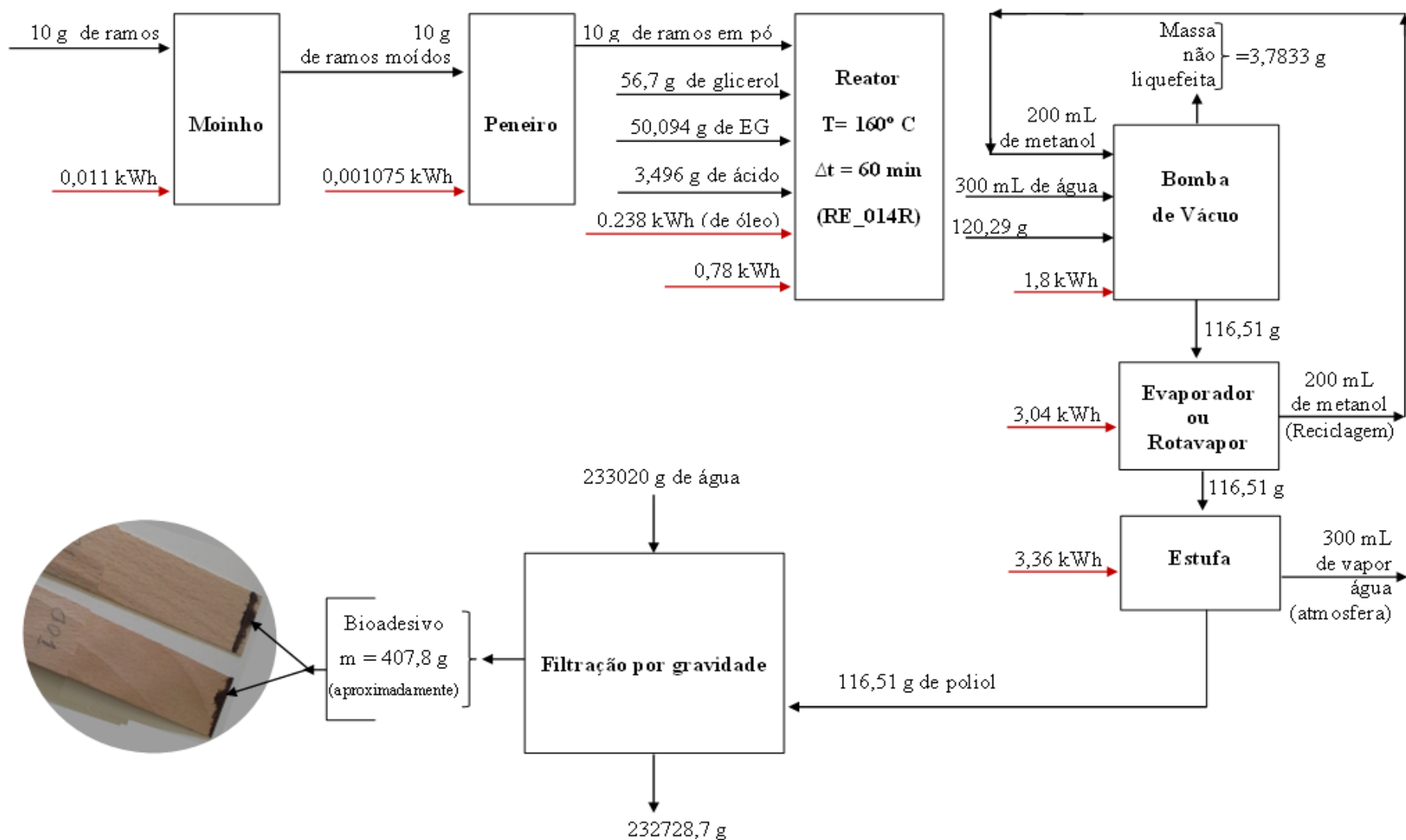
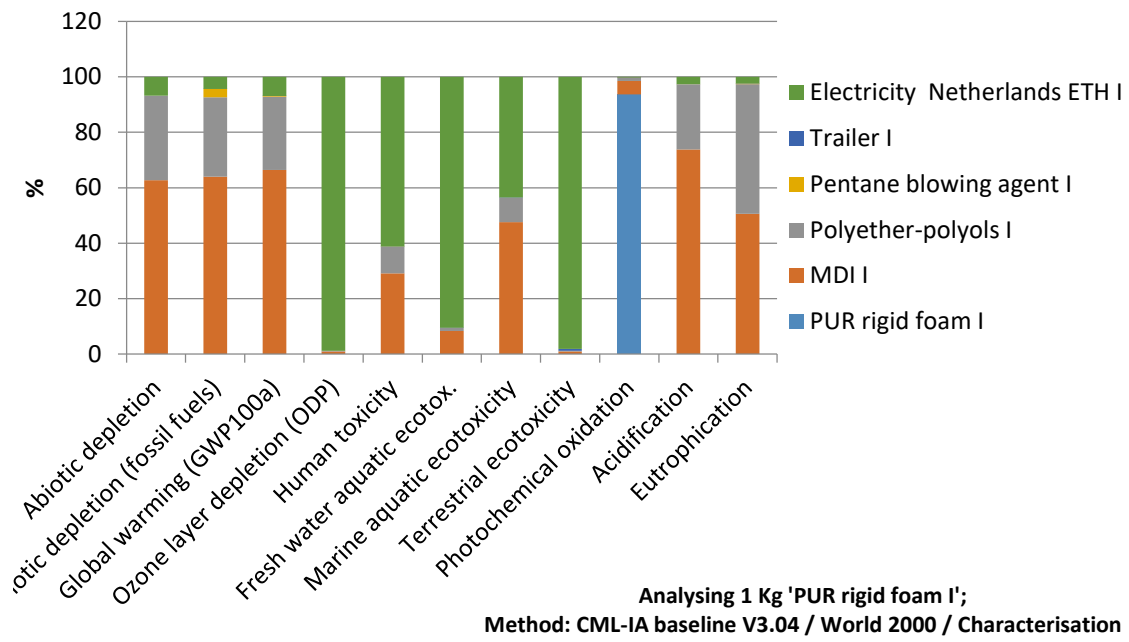
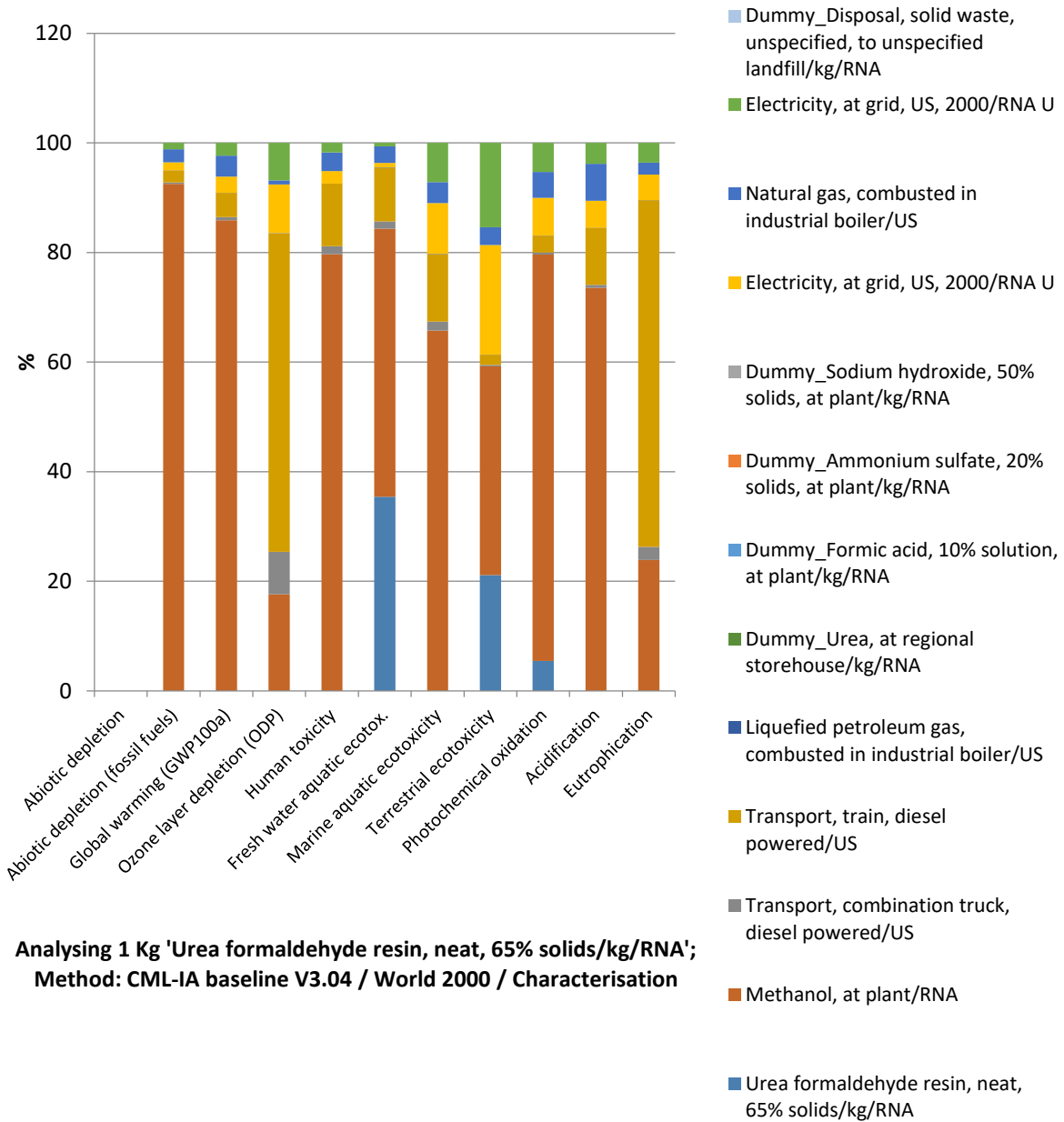


Figura 7.12 - Diagrama de entradas e de saídas dos processos de produção do bioadesivo.

**ANEXO H - Perfil ambiental de uma espuma convencional de PU e perfil ambiental de uma resina de ureia-formaldeído**



**Figura 7.13** - Perfil ambiental de 1kg de espuma convencional de PU.



**Figura 7.14** – Perfil ambiental de 1kg de uma resina convencional de ureia- formaldeído.

## **ANEXO I - Simbologia e guia para classificação de ecomateriais**

(Adaptado de **Eco-products Directory 2012**. Asian productivity organization. (APO). **Featuring products and services in the Asia-Pacific region designed to contribute to the mitigation of global warming**)

A: **Qual** o impacte ambiental que o ecomaterial tende a atenuar?



---

#### **Prevenção do aquecimento global**

Ajuda a reduzir as emissões de gases com efeito estufa como o dióxido de carbono e redução de consumos energéticos e desflorestação.



---

#### **Prevenção da poluição no ar/água/solo**

Ajuda a reduzir as emissões de substâncias no ar, água e solo, tais como oxidantes fotoquímicos (por exemplo, óxidos de nitrogênio) e partículas em suspensão (por exemplo, óxidos de enxofre), que são substâncias restritas por padrões ambientais, isto inclui substâncias que contribuem para a degradação da camada de ozono. Nesta categoria estão incluídos sistemas de limpeza emitidos para as diferentes matrizes ambientais.



---

#### **Redução de substâncias químicas**

Ajuda a reduzir o consumo de compostos químicos perigosos (definidos por legislação específica) para o homem e ambiente. Dentro desta categoria inclui-se a redução de substâncias perigosas, assim como produtos contendo baixos teores ou ausência de produtos químicos perigosos.



---

#### **Redução de resíduos**

Ajuda a reduzir a deposição final de resíduos, mediante a alteração de produtos, processos produtivos e embalagens. Inclui a redução peso/volume no transporte de resíduos.



---

#### **Redução de recursos**

Ajuda a reduzir o consumo de recursos, como minerais, florestas e recursos hídricos. Nesta categoria esta incluída a economia de recursos por reutilização e reciclagem, bem como economia de recursos nos produtos e nos processos produtivos.



---

#### **Biodiversidade**








O produto/serviço contribui para a conservação da diversidade biológica através de um uso sustentável dos componentes no ecossistema e promove a justa e equitativa partilha de benefícios decorrentes da utilização de recursos genéticos.

---

Desta simbologia escolher **no máximo 2 símbolos**.

Esta **questão A**, ajuda os consumidores a compreender quais as questões ambientais abordadas pelo ecomaterial.

B: Como é que o ecomaterial atua sobre o aspeto ambiental definido em A?

	<p><b>Reciclabilidade/Reutilizabilidade</b></p> <p>As matérias-primas podem ser recuperadas, processadas e recicladas para reutilização. Alternativamente, podem ser recicladas eficientemente quando produzidas de acordo com um projeto, que permite facilmente desmontar os equipamentos.</p>
	<p><b>Maior durabilidade</b></p> <p>Projetar materiais que aumentam a sua durabilidade e desempenho contínuo com reparações e manutenção. Assim a vida do produto pode ser prolongada, levando à redução de matérias-primas e resíduos.</p>
	<p><b>Degrabilidade /Compostabilidade</b></p> <p>Produtos, embalagens e seus componentes são biodegradáveis num período relativamente curto e produzem substâncias que são relativamente homogêneas e estáveis.</p>
	<p><b>Elevada qualidade/desempenho</b></p> <p>Produto de qualidade e com melhor de desempenho permitem a redução do impacto ambiental, conduzindo à redução de consumo de materiais e produção de resíduos.</p>
	<p><b>Redução do consumo energético</b></p> <p>Processos eficientes e redução de peso dos produtos permitem economia de energia. Esta categoria inclui o uso de energia recuperada em vez de descartada.</p>
	<p><b>Produtos de limpeza ambiental</b></p> <p>O uso de substâncias químicas perigosas na fabricação de produtos é reduzido através do desenvolvimento de materiais alternativos, ou pela utilização de produto que permitem limpeza dessas substâncias perigosas.</p>
	<p><b>Utilização de materiais reciclados</b></p> <p>Materiais recicláveis (pré e pós-consumido) são recuperados e reciclados nos processos produtivos, integralmente ou em grandes volumes.</p>

Desta simbologia escolher **no máximo 2 símbolos**.

Esta **questão B**, ajuda os consumidores a compreender como é que o ecomaterial suporta a redução do impacto ambiental definido em A.

C: **Quando** e **como** é prevista a ação no ciclo de vida do ecomaterial?

	<b>Recursos/ Extração de materiais</b> Nesta etapa, os recursos necessários para a fabricação do produto são listados. Alguns equipamentos são usados para redução de impacto ambiental nesta etapa.
	<b>Produção de materiais/partes</b> Nesta etapa os produtos intermediários incluindo materiais e componentes são fabricados. Tais produtos intermediários e seus projetos são destinados a redução de impacto ambiental.
	<b>Projeto</b> Nesta etapa, projetos e materiais são cuidadosamente selecionados para fabricação de produtos, incluindo projetos compatíveis com o meio ambiente.
	<b>Produção</b> Os produtos são fabricados nesta etapa usando materiais e componentes que ajudam a reduzir o impacto ambiental durante o processo de produção.
	<b>Transporte</b> Nesta etapa, materiais, peças e produtos são cuidadosamente transportados para resultar em um baixo carga ambiental. Esta etapa inclui produtos para os quais os modos de transporte têm alterações como o uso de embalagens únicas.
	<b>Utilização/ reparação</b> Nesta etapa, os produtos são utilizados pelos consumidores e a manutenção e reparação são realizadas. Esta etapa inclui a consideração da economia de energia e da limpeza ambiental, bem como o prolongar a vida dos produtos através de reparações.
	<b>Fim de vida</b> Nesta etapa, os produtos são descartados e reciclados. Inclui-se nesta etapa são produtos que contribuem para a redução dos volumes de disposição final, que podem ser desmontados, que são facilmente reutilizáveis/recicláveis.

Desta simbologia apresenta-se num ciclo de vida os círculos amarelos (**no máximo 2**) indicam em que fase do ciclo é prevista ação do ecomaterial.



## **ANEXO J – Publicações**

## Liquefação de resíduos florestais

Ana Paula Fernandes<sup>1</sup>, Yuliya Dulyanska<sup>1</sup>, Idalina Domingos<sup>2,3</sup>, José Ferreira<sup>2,3</sup>, Luísa Cruz-Lopes<sup>2,3</sup>, Bruno Esteves<sup>2,3, 4\*</sup>

1: Departamento de Engenharia do Ambiente; Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu; Instituto Politécnico de Viseu; Campus Politécnico de Repeses 3504-510 Viseu

2: Departamento de Engenharia de Madeiras; Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu; Instituto Politécnico de Viseu; Campus Politécnico de Repeses 3504-510 Viseu

3: Centro de Estudos em Educação, Tecnologias e Saúde (CI&DETS); Instituto Politécnico de Viseu; Campus Politécnico de Repeses 3504-510 Viseu

4: Centro de Estudos Florestais (CEF); Instituto Superior de Agronomia; Universidade de Lisboa

e-mail: bruno@estgv.ipv.pt

### Resumo:

Em Portugal o eucalipto é utilizado principalmente para a produção de pasta de papel. Portanto, uma vez que apenas o tronco é utilizado, há uma grande produção de casca e ramos que são utilizados principalmente em fornalhas para produzir calor. O processo de liquefação provou ser eficiente na conversão tanto de madeira como de casca de várias espécies num material liquefeito que pode ser utilizado mais tarde para a produção de polímeros tais como espumas de poliuretano. Este trabalho pretende estudar um processo para transformar esses resíduos em valiosas matérias-primas por liquefação com poliálcoois. Dois diferentes catalisadores foram testados. Ácido sulfúrico foi utilizado para catálise ácida e hidróxido de potássio para catálise alcalina. Estes testes foram feitos com amostras de casca liquefeitas a 180 °C durante 30-120 min. Depois de definir o melhor catalisador, temperaturas diferentes (140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C), tempos de reação (15 min, 30 min, 60 min e 120 min.) e tamanhos de partículas (> 40, 40-60, 60-80 e < 80) foram testadas a fim de encontrar a melhor combinação para cada um dos resíduos estudados. Os resultados mostraram que os melhores rendimentos de liquefação foram obtidos em meio ácido. Em relação à temperatura do tratamento, os resultados mostraram que 160°C foi a melhor temperatura para os ramos (62,1%) e 180 ° C (61,6%) para a casca. Testes a 180°C mostraram que o maior rendimento foi obtido em 60 min para cascas e 120 min para ramos. O tamanho não apresentou influência significativa no rendimento de liquefação embora os melhores resultados tenham sido obtidos para a fração menor. No geral, este estudo mostrou que a liquefação é um processo eficiente para liquefazer tanto casca como ramos. Estudos estão em andamento para determinar a influência dos polióis nas propriedades de espumas de poliuretano produzidas a partir do material liquefeito.

**Palavras-chave:** Casca, *Eucalyptus globulus*, liquefação, otimização, ramos.

### Abstract:

In Portugal Eucalyptus wood is used mostly for pulp and paper production. Therefore, since only the log is used, there is a high production of bark and branches that are mainly used in furnaces to produce heat. Liquefaction process has proven to be efficient in the conversion of both wood and bark of several species in a liquefied material that can be later used for the production of polymers such as polyurethane foams. This work intended to study a process to transform these residues in valuable raw materials through liquefaction with

polyalcohols. Two different catalyst were tested. Sulfuric acid was used for acid catalyse, and potassium hydroxide for alkaline catalyse. These tests were made with bark samples liquefied at 180 °C during 30-120 min. After defining the best catalyst, different temperatures (140 °C, 160 °C, 180 °C and 200 °C), reaction times (15 min, 30 min, 60 min and 120 min) and particle sizes (>40, 40-60, 60-80, <80) were tested in order to find the best combination for each of the studied residues. Results showed that the best liquefaction yields were obtained with acid medium. In relation to the temperature of the treatment, results showed that 160°C was the best temperature for branches (62.1%). and 180 °C (61.6%) for bark. Tests at 180°C showed that the highest yield was obtained for 60 min for bark and 120 min for branches. The size had no significant influence on the liquefaction yield although the best results were obtained for the smaller fraction. Overall this study has shown that liquefaction is an efficient process to liquefy both bark and branches. Studies are underway to determine the influence of the polyols on the properties of polyurethane foams produced from the liquefied material.

**Keywords:** Bark, branches, *Eucalyptus globulus*, liquefaction, optimization,

## Liquefação de resíduos florestais

Ana Paula Fernandes<sup>1</sup>, Yuliya Dulyanska<sup>1</sup>, Idalina Domingos<sup>1,2</sup>, José Ferreira<sup>1,2</sup>, Luísa Cruz-Lopes<sup>1,2</sup>, Bruno Esteves<sup>1,2, 3</sup>

1: Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu; Instituto Politécnico de Viseu; Campus Politécnico de Repeses 3504-510 Viseu

2: Centro de Estudos em Educação, Tecnologias e Saúde (CI&DETS); Instituto Politécnico de Viseu

3: Centro de Estudos Florestais (CEF); Instituto Superior de Agronomia; Universidade de Lisboa



### Objetivo

Em Portugal o eucalipto é utilizado principalmente para a produção de pasta de papel. Portanto, uma vez que apenas o tronco é utilizado, há uma grande produção de casca e ramos que são utilizados principalmente em fornalhas para produzir calor. O processo de liquefação provou ser eficiente na conversão tanto de madeira como de casca de várias espécies num material liquefeito que pode ser utilizado mais tarde para a produção de polímeros tais como espumas de poliuretano. Este trabalho pretende estudar um processo para transformar esses resíduos em valiosas matérias-primas por liquefação com poliálcoois.

### Material e métodos

Dois catalisadores diferentes foram testados. Ácido sulfúrico foi utilizado para catálise ácida e hidróxido de potássio para catálise alcalina. Estes testes foram feitos com amostras de casca liquefeitas a 180 °C durante 30-120 min. Depois de definir o melhor catalisador, temperaturas diferentes (140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C), tempos de reação (15 min, 30 min, 60 min e 120 min.) e tamanhos de partículas (> 40, 40-60, 60-80 e < 80) foram testadas a fim de encontrar a melhor combinação para cada um dos resíduos estudados

### Resultados

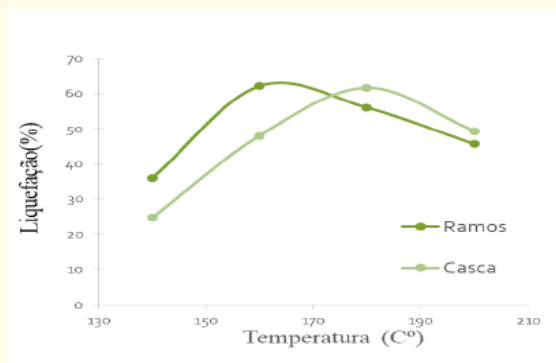


Figura 1- Variação da % de liquefação com a temperatura

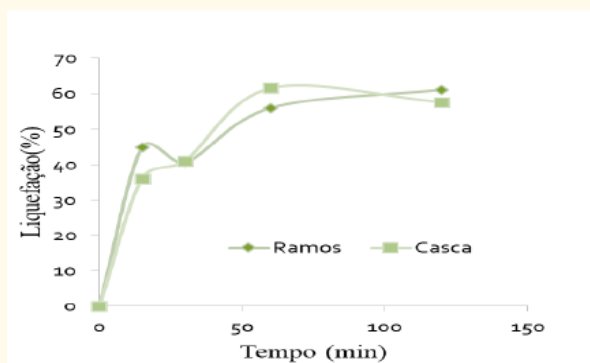


Figura 2- Variação da % de liquefação com o tempo de reação

Os resultados mostraram que os melhores rendimentos de liquefação foram obtidos em meio ácido. Em relação à temperatura do tratamento, os resultados mostraram que 160°C foi a melhor temperatura para os ramos (62,1%) e 180 ° C (61,6%) para a casca (Fig 1). Testes a 180°C mostraram que o maior rendimento foi obtido em 60 min para cascas e 120 min para ramos (Fig 2). O tamanho não apresentou influência significativa no rendimento de liquefação embora os melhores resultados tenham sido obtidos para a fração menor. No geral, este estudo mostrou que a liquefação é um processo eficiente para liquefazer tanto casca como ramos. Estudos estão em andamento para determinar a influência dos polióis (Fig 3) nas propriedades de espumas de poliuretano produzidas a partir do material liquefeito (Fig 4).



Figura 3- Polioli

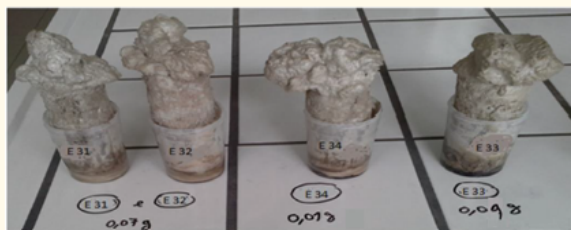


Figura 4- Espumas de Poliuretano

### Agradecimentos

Este trabalho é financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito do projeto UID/Multi/04016/2016. Este trabalho foi também financiado pela Caixa Geral de Depósitos, através do projeto VALRESF (PROJ/CI&DETS/CGD/0014-Valorização por liquefação de resíduos florestais). Além disso, gostaríamos de agradecer ao Instituto Politécnico de Viseu e CI&DETS pelo seu apoio.



# Book of Abstracts



## **COST Action FP1407 - 3<sup>rd</sup> Conference** **„Wood modification research & applications“**

Kuchl, September 14-15, 2017

**Salzburg University of Applied Sciences**  
**Forest Products Technology & Timber Constructions**

in collaboration with  
the Society of Wood Science and Technology &  
the European Conference on Wood Modification



ModWoodLife



FH Salzburg



SOCIETY OF  
WOOD SCIENCE &  
TECHNOLOGY

## **COST Action FP1407**

*Understanding wood modification through an integrated scientific and environmental impact approach (ModWoodLife)*

## **Wood modification research & applications**

*Third COST Action FP1407 International Conference*

*Kuchl, Austria*

*14-15 September 2017*

Editors: Gianluca Tondi, Marko Posavčević, Andreja Kutnar and Rupert Wimmer

Salzburg University of Applied Sciences

Kuchl, 2017

Print ■ Druckerei Schönleitner  
Print-run ■ 150 copies  
© 2017 Salzburg University of Applied Sciences Press

COST Action FP1407  
3<sup>rd</sup>International Conference  
Kuchl, Austria  
14-15 September 2017  
"Wood modification research & applications"

Organizer ■ Salzburg University of Applied Sciences; Forest products technology & Timber constructions  
Co-organizers ■ Society of Wood Science and Technology (SWST) & European Conference on Wood Modification (ECWM).  
Editors ■ Gianluca Tondi, Marko Posavčević, Andreja Kutnar, Rupert Wimmer

ISBN 978-3-200-05255-0

*Proceedings of the 3<sup>rd</sup> COST Action FP1407 International Conference - Wood modification research & applications*

Edited by ■ Gianluca Tondi, Marko Posavčević, Andreja Kutnar, Rupert Wimmer

Organizer ■ Salzburg University of Applied Sciences, Forest products technology & Timber constructions.

Co-organizers ■ Society of Wood Sciences and Technology & European Conference on Wood Modification.

All papers have been reviewed.

Cover pictures ■ Gianluca Tondi, Hermann Huber, Alexander Petutschnigg;

Salzburg University of Applied Sciences

Cover design ■ Gianluca Tondi, Ingrid Seidl; Salzburg University of Applied Sciences

Published by ■ Salzburg University of Applied Sciences Press, Marktstraße 136a, A-5431 Kuchl, 2017

ISBN 978-3-200-05265-9 (digital edition)

ISBN 978-3-200-05255-0 (printed edition; not for sale)

The organizers would like to acknowledge the scientific and the editorial committees of the third COST Action FP1407 International Conference "Wood modification research & applications" and the coorganizers:

- Gianluca Tondi - Local Organizer
- Andreja Kutnar - COST FP1407 Action chair
- Rupert Wimmer - Society of Wood Science and Technology – Co-organizer
- Marko Posavčević - Editing
- Holger Militz - European Conference on Wood Modification – Co-organizer
- Michael Burnard - Editing
- Ingrid Seidl - Local Organizer

## Sustainable use of *eucalyptus globulus* residues for polyurethane foam production

Ana Paula Fernandes<sup>1</sup>, José Ferreira<sup>2</sup>, Idalina Domingos<sup>2</sup>, Jalel Labidi<sup>3</sup>, Luísa Cruz-Lopes<sup>2</sup>, Bruno Esteves<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Environmental Engineering Master student, Polytechnic Institute of Viseu, Portugal, [anafernandes@escolasdesatao.pt](mailto:anafernandes@escolasdesatao.pt)

<sup>2</sup> Dpt. of Wood Engineering, Polytechnic Institute of Viseu and CISE/DETS, Viseu, Portugal. Campus Politécnico de Repeses 3504-510, Viseu, Portugal; [jvf@estgv.ipv.pt](mailto:jvf@estgv.ipv.pt), [ijd@estgv.ipv.pt](mailto:ijd@estgv.ipv.pt), [bruno@estgv.ipv.pt](mailto:bruno@estgv.ipv.pt)

<sup>3</sup> Chemical and Environmental Engineering Department University of the Basque Country Plaza Europa 1, 20018 San Sebastian, Spain; [jalel.labidi@ehu.eus](mailto:jalel.labidi@ehu.eus)

**Keywords:** bark, branches, *Eucalyptus globulus*, liquefaction, polyurethane foams

Bark and branches produced along *Eucalyptus globulus* life cycle are not used in the paper and pulp industry and are therefore considered as residues. Traditionally, these forest residues are used in the production of energy, directly in furnaces or for pellets production. However, selling these products has revealed an increasing difficulty, so it is urgent to create new options. These forest residues are renewable resources that converted to liquid mixtures can later be used in the production of high value-added products replacing petroleum products for various applications. The liquefied compounds can be separated and used in the production of various chemical compounds or be re-condensed through conventional polymerization techniques to produce adhesives, plastics or polymers. This work focuses on the production and characterization of polyurethane foams (PUs), obtained from *Eucalyptus globulus* forest residues. This work was done in the frame of project VALRESF (PROJ/CISE/DETS/CGD/0014- Valorisation of forest residues trough liquefaction). This project aims to study low-temperature liquefaction processes that are applied to forest residues to explore its potential for liquid mixtures with specific and functional chemical characteristics, that will lead to the development and testing of various value-added products.

Liquefaction was held on a double shirt reactor heated by hot oil with automatic stirrer at 170rpm using polyalcohols as solvents (glycerol, ethyleneglycol, PEG 400 or a mixture of them) and sulfuric acid or potassium hydroxide as catalysts. In order to achieve the best liquefaction yield, basic and acid catalysts, temperatures from 140°C to 200°C and times ranging from 30-120 min were tested. The best liquefaction yields were used to produce polyurethane foams. The chosen polyol was

obtained from *Eucalyptus globulus* branches, liquefied during 120 minutes at 180° C, using sulfuric acid as catalyst and a mixture of glycerol: ethyleneglycol (1:3) as solvents. Acid number, OH and viscosity index were determined for the polyol used to produce PU foams. The polyol was mixed with a catalyst (Polycat 34), a blowing agent (water) and a surfactant (Tegostab B 8404). This mixture was stirred for about 30 s at 750 rpm, in IKA Ost Basic mixer and then polymeric isocyanate MDI (MDI M229 Voranate) was added. Afterwards the mixture was stirred again for a few seconds at 750 rpm until the chemical reaction started. Physical and mechanical properties (density, compressive modulus and compressive strength) for the PUFs produced were tested.

Results showed that the best liquefaction yields were achieved with acid medium and that temperatures between 160°C-180°C and time between 60-120 min gave the best results for both bark and branches. The hydroxyl number of the liquefied material was 960 mg KOH g<sup>-1</sup>, acid number 22.6 mg KOH g<sup>-1</sup> with a viscosity of around 2 Pa.s (Table 1).

Table 1: Hydroxyl and acid numbers and the viscosity of the polyol produced.

Hydroxyl number [mg KOH g <sup>-1</sup> ]	Acid number [mg KOH g <sup>-1</sup> ]	Viscosity [Pa.s]
960 ± 200	22.6 ± 0.1	2.03

Overall higher percentage of isocyanate leads to better mechanical properties although only to a certain percentage. Higher percentage of catalyst or blowing agent results in a decrease of density and of compressive strength. There was no clear relation between changes in surfactant percentage and density and compressive strength of the produced polyurethane foams.

The density of the foams ranged between 23.3-67.3 g/dm<sup>3</sup> which is similar to most commercial foams, however mechanical properties are still far from those of common rigid polyurethane foams. Compressive modulus and strength ranged between 0.03-0.30 MPa and 1.7-16.0 kPa much lower than common rigid polyurethane foams. The best mechanical properties were achieved with 3 mg of polyol, 14.2 mg of isocyanate, 0.3 mg of catalyst, 0.135 mg surfactant and 0.033 mg of blowing agent (Table 2).

Table 2: Density, compressive modulus, compressive strength and R NCO/OH index of the polyol.

Sample	Density [g/dm <sup>3</sup> ]	Compressive modulus [MPa]	Compressive strength [kPa]	RNCO/OH
E21	64.7	0.30	16.0	2.2

Overall this study has shown that liquefaction is an efficient process to liquefy both bark and branches and that polyurethane foams can be obtained with the resulting polyol. New studies are underway in order to improve foam properties to match commercial rigid or elastic PUFs foams

**Acknowledgments:**

This work is financed by national funds through FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia, L.P., under the project UID/Multi/04016/2016. Furthermore we would like to thank the Instituto Politécnico de Viseu and CI&DETS for their support.