

Adesivos de poliuretano à base de resíduo agroindustrial para colagem da madeira

Maurício Alves Ramos¹; Amanda de Freitas Corrêa¹; Pedro Henrique de Moraes Kolton¹; Patrícia Oliveira Schmitt¹; Silvia Helena Fuentes²; Rafael Beltrame¹

¹Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas/RS, Brasil; ² Embrapa Florestas - Lab. Tecnologia da Madeira, Colombo/PR, Brasil – mauricioaramos@gmail.com

Resumo: Diante dos conflitos e oscilações no preço do petróleo e preocupações com o meio ambiente, pesquisadores têm buscado alternativas sustentáveis para diminuir a dependência de produtos à base de fonte fóssil. Assim, nas últimas décadas têm aumentado o interesse em adesivos de poliuretano (PU) para madeira, não só por suas excelentes propriedades (alta resistência química e a umidade) mas também pela possibilidade de utilizar poliálcool de fonte renovável na preparação do adesivo. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi produzir adesivo PU à base de biopoliálcool. O biopoliálcool foi obtido por meio de liquefação da palha de milho com polietilenoglicol e glicerina e ácido láctico como catalisador. O biopoliálcool foi utilizado no preparo de adesivos PU livre de catalisador. Os resultados mostraram que o teor de sólidos dos adesivos é em torno de 90% e que a relação NCO/OH = 130 apresentou a melhor resistência ao cisalhamento (24,5 MPa).

Palavras-chave: Biopoliálcool; Cisalhamento; Adesivo PU livre de catalisador

Polyurethane adhesives for wood based on agro-industrial waste

Abstract: In view of the conflicts and fluctuations in oil prices, in addition to concerns about the environment, the scientific community has been seeking sustainable alternatives to partially or totally replace the dependence on fossil-based products. Thus, in recent decades, researchers have become increasingly interested in polyurethane (PU) adhesives for wood, not only because of their excellent properties (high chemical and moisture resistance) but also because of the possibility of using polyol from a renewable source in the preparation of the adhesive. In this context, the objective of this work was to produce a biopolyol-based PU adhesive. The biopolyol was obtained by liquefying corn straw with organic solvents (polyethylene glycol and glycerin) and lactic acid as a catalyst. Then, the biopolyol was used to prepare three catalyst-free PU adhesives. The results showed that the solids content of the adhesives is around 90% and that the NCO/OH ratio = 130 presented the best shear strength (24.5 MPa).

Keywords: Biopolyol; Shear; catalyst-free PU adhesive

1. INTRODUÇÃO

A indústria de poliuretanos abrange um amplo espectro de produtos nas mais variadas áreas. Isso é possível, basicamente, devido à grande variedade de estruturas

químicas de polióis e algumas de isocianatos, que aliados a catalisadores, aditivos, extensores, entre outros, possibilitam a produção de uma infinidade de materiais e produtos (Pires, 2007).

Dentre esses produtos, os adesivos PU têm despertado o interesse de pesquisadores e do setor madeireiro por ser considerado um adesivo mais ambientalmente amigável quando comparado com às resinas comumente usadas como: ureia e fenol-formaldeído, as quais são nocivas à saúde e também poluem o meio ambiente (Peres *et al.*, 2023). Além disso, o adesivo PU para madeira apresenta propriedades interessantes como alta resistência a produtos químicos, a umidade e a variações de temperatura Daneshvar *et al.* (2022), o que o torna ideal para ser utilizado em uma variedade de produtos de madeira engenheira (Peres *et al.*, 2023).

Ainda sob o aspecto ambiental, nas últimas décadas têm crescido o número de pesquisas com adesivos de PU utilizando biopolióis em detrimento dos polióis de fontes petroquímicas (Gama *et al.*, 2018, Ghasemlou *et al.*, 2019 e Cui *et al.*, 2017).

A produção dos biopolióis ocorre por liquefação, método de conversão da biomassa que envolve processos termoquímicos em períodos relativamente curtos, temperaturas amenas e em pressão atmosférica (Silva *et al.*, 2019). Durante este procedimento, a biomassa é combinada com solventes orgânicos e, geralmente, um catalisador, que sob aquecimento promove a despolimerização do material lignocelulósico, resultando em um líquido escuro rico em grupos OH (Silva *et al.*, 2019). Esses grupos desempenham um papel crucial em diversas reações químicas, e na síntese de vários polímeros, como o poliuretano, entre outros (Daneshvar *et al.* 2022).

Entre as biomassas lignocelulósica destaca-se a palha de milho, resíduo agrícola da produção de milho, que normalmente é utilizada em cama de aviários e nas propriedades rurais sem agregar valor. No entanto, esse resíduo agrícola pode gerar renda ao produtor rural, visto que é gerado em grande quantidade no Brasil. Conforme relatado por Paes *et al.* (2008), só na safra de 2015 a quantidade de palha seca foi estimada em 8,1 milhões de toneladas. Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho foi utilizar biopoliol para produzir adesivos PU e avaliar seu desempenho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para o estudo, foi utilizada palha de milho, coletada de uma lavoura situada na zona rural, 5º distrito de Pelotas-RS. Depois, foi colocada em estufa com circulação de ar a 50°C por sete dias para secar e em seguida foi moída em moinho de facas (tipo Willey) e peneirada com uma peneira de 60 mesh/ABNT. Os procedimentos foram executados no Laboratório de Propriedades Físicas da Madeira do Curso de Engenharia Industrial Madeireira/UFPEL.

No processo de liquefação foi utilizado 10 g de amostra, glicerina (Synth P.A.) e polietilenoglicol #400 (Dinâmica P.A.) como solvente e o catalisador utilizado foi o ácido láctico (Êxodo P.A.). Os reagentes foram adicionados em balão de três bocas e levados à agitação sob refluxo até atingir a temperatura de 160°C quando a amostra foi colocada. Após 60 minutos, o balão foi colocado em banho de gelo para cessar a reação. Em seguida, o polioli obtido (denominado de PMGCAL) foi filtrado com acetona (Êxodo P.A.) e concentrado utilizando um rota-evaporador.

O polioli foi caracterizado quanto ao número de ácidos (nA) e o número de hidroxilas (nOH), pelo método de titulação de acordo com a norma ASTM D974 e ASTM D4274, respectivamente. Para o teor de ácidos foi dissolvido 1 g de polioli em 50 ml de solvente (1,4-Dioxano/água, 4:1) e titulada com solução 0,1 M de KOH em etanol. O número de hidroxilas foi determinado com a dissolução de 1 g de polioli em 25 ml de reagente (28,75 g de anidrido ftálico dissolvido em 175 ml de piridina) em refluxo por 1 h a 115°C, após foi adicionado 50 ml de piridina no condensador. A solução foi titulada com hidróxido de sódio 2 M. As titulações foram realizadas em duplicata. A viscosidade do polioli e dos adesivos foram determinadas utilizando um viscosímetro Brookfield DV II+.

O adesivo de poliuretano foi obtido utilizando Diisocianato de difenilmetano (p-MDI) (adquirido da empresa Polysystem, localizada em Porto Alegre, Brasil) como fonte NCO e o polioli de palha de milho como fonte de OH, os quais foram agitados manualmente com bastão de vidro por 60 segundos. Foi utilizada uma relação NCO/OH de 130, 180 e 230.

O adesivo PU foi caracterizado quanto ao teor de sólidos de acordo com a ABNT NBR 8877, 2015 e quanto ao tempo de gelificação conforme a norma ASTM D7487. Além disso, foi avaliado a eficiência da linha de cola por meio de ensaio mecânico de cisalhamento de acordo com ASTM D905 utilizando uma máquina universal de ensaio Emic (modelo DL 30000), a uma velocidade de 5 mm/min. Os corpos de prova de *Pinus spp.* foram ensaiados (5 para cada relação NCO/OH,

totalizando 15) possuíam dimensões de 5,08 × 4,40 × 2,00 cm (tangencial × longitudinal × radial). A quantidade de adesivo aplicado em apenas uma face de cada par de corpo de prova foi de 200 g/m² e logo após, foram prensados a frio a uma pressão de 0,3 toneladas por 24 horas, utilizando uma prensa hidráulica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades do poliol obtido por meio de liquefação da palha de milho são mostradas na Tabela 1. Normalmente, o material lignocelulósico possui substâncias ácidas em sua composição, as quais podem aumentar durante o processo de liquefação, devido a vários fatores que propiciam reações de oxidação dos carboidratos e da lignina (El-barbary e Shukry, 2008). Como observado na Tabela 1, o nA apresentou valor (22,87 mg KOH/g) superior ao encontrado por Silva *et al.* (2019) de 10,07 mg KOH/g. Embora os autores tenham utilizado um ácido mais forte (ácido sulfúrico) que o ácido láctico (3%) usado neste trabalho e, em maior concentração (9%), o baixo resultado de nA pode ser explicado pela matéria prima (lignina Kraft). A lignina, como mencionado acima, também é sujeita a reações de oxidação e, por consequência, a formação de substâncias ácidas. No entanto, a palha de milho além de lignina possui holocelulose, ou seja, polissacarídeos bem mais suscetíveis a oxidação.

Tabela 1: Propriedades do produto liquefeito.

Poliol	nA (mg KOH/g)	nOH (mg KOH/g)	Viscosidade (mPa.s)
PMGCAL	22,87	400,15	21,1

A obtenção dos grupos OH ocorre em função da fragmentação da biomassa e dos solventes utilizados na liquefação. Esses grupos são associados às reações solvolíticas com a biomassa durante o processo de conversão da mesma (Silva *et al.*, 2019). O poliol obtido apresentou um número de hidroxila de 400,42 mg KOH/g (Tabela 1), valor este similar ao verificado por Hilmi *et al.* (2023) utilizando várias porcentagem de ácido sulfúrico. Por outro lado, Lee e Lee (2016) usaram 1% de ácido sulfúrico como catalisador e obtiveram resultado maior de aproximadamente 600,00

mg KOH/g. Assim como, Silva *et al.* (2019) utilizando a mesma porcentagem de ácido láctico (3%) deste trabalho, na liquefação de lignina Kraft.

Assim como o nA e o nOH, a viscosidade é outra importante propriedade do polioli, principalmente, quando destinado para a fabricação de adesivos pois se o polioli for muito viscoso será difícil sua mistura com o isocianato durante a preparação do adesivo (Cui *et al.*, 2017). A viscosidade obtida foi inferior ao verificado por Silva *et al.* (2019) e Ramos *et al.* (2023).

A viscosidade dos adesivos é apresentada na Tabela 2. Verifica-se que os valores variaram entre 409 e 816 mPa.s. Valores semelhantes foram encontrados por Mishra e Sinha (2010) que obtiveram viscosidades entre 164 a 680 mPa.s, e por Czlönka *et al.* (2020) que, utilizando casca de noz a viscosidade variou entre 120 a 760 mPa.s.

Tabela 2: Propriedades do adesivo de poliuretano à base de biopolioli.

Variáveis	Unidade	Relação NCO/OH		
		130	180	230
Viscosidade	(mPa.s)	793,60	816,00	409,60
Teor de sólidos	(%)	95,26	91,74	95,13
Tempo de gelificação	(Minutos)	20:30	17:45	17:20
Resistência ao cisalhamento	(MPa)	24,5	19,25	11,6

A viscosidade do adesivo desempenha um papel essencial em seu uso, pois quando a viscosidade é muito alta, isso pode dificultar a utilização do adesivo em certas superfícies. Além disso, uma viscosidade elevada pode interferir na formação e na dispersão uniforme durante a reação de polimerização. Esse impacto na estrutura pode comprometer as propriedades finais do PU, como sua resistência na linha de cola Pan e Saddler (2013).

Com relação ao teor de sólidos, Bianche *et al.* (2017) em seu estudo de cisalhamento em linha de cola utilizando *Eucalyptus sp.* obtiveram um valor de 90% de teor de sólidos para adesivo poliuretano com óleo de mamona, valor este semelhante ao encontrado neste estudo (Tabela 2). Já Buratta *et al.* (2024) obtiveram um teor de sólidos de 97% para adesivo poliuretano. O teor de sólidos é uma característica importante na colagem e refere-se à proporção de sólidos presentes no adesivo que constitui a linha de cola. Um elevado teor de sólidos pode aumentar a resistência da linha de cola, promovendo uma ancoragem da adesão mais robusta no

substrato e maior formação de ligações adesivas, resultando em uma colagem mais forte e eficaz (Bianche *et al.*, 2017).

Saber o tempo de gelificação do adesivo é fundamental, pois influencia diretamente na aplicabilidade do adesivo durante seu uso. Baixo tempo de gelificação resulta em cura rápida e reduz o tempo de trabalho com o adesivo, e se houver um tempo. Neste estudo foi observado na Tabela 2, que conforme aumentou a proporção NCO/OH o tempo de gelificação diminuiu de 20:30 para 17:20 minutos. Estes tempos foram superiores quando comparado com Peres *et al.* (2022), que encontraram 10:00 minutos de tempo de gelificação para duas relações NCO/OH estudadas. Porém, os tempos foram semelhantes ao comparar com o estudo de Daneshvar *et al.* (2022), onde variaram a concentração de catalisador. Lembrando que os adesivos obtidos neste estudo são livres de catalisador.

A resistência ao cisalhamento é um ensaio frequentemente usado para avaliar a resistência ao cisalhamento na linha de cola em estudos de adesivos (Zheng *et al.*, 2017). A resistência ao cisalhamento da madeira na linha de cola, coladas com adesivo PU são apresentadas na Tabela 2. A relação NCO/OH que obteve melhor resistência ao cisalhamento foi NCO/OH = 130 com tensão máxima de 24,5 MPa. Valor este comparado ao identificado por Alencar e Moura (2014), quando utilizaram resina melamina-uréia-formaldeído. E, superior ao verificado por Vasiliki e Ioannis (2017) em estudo utilizando adesivo PU em madeira de acácia negra e faia. Quando a relação NCO/OH aumentou para 180 e 230 a resistência ao cisalhamento diminuiu para 19,25 MPa e 11,6 MPa, respectivamente. Pimetel *et al.* (2021) estudando a resistência na linha de cola de algumas espécies tropicais amazônicas, utilizando adesivo PU encontraram valores variando entre 11,79 e 15,26 MPa, semelhantes ao encontrado neste estudo com relação NCO/OH mais altas. Isso demonstra que, com base no nOH do poliálcool obtido, a relação adequada para produzir adesivo PU é NCO/OH = 130, visto que nas relações NCO/OH = 180 e 230 provavelmente houve um excesso de grupo NCO que ficaram sem reagir, resultando em uma linha de cola menos resistente.

4. CONCLUSÃO

A partir dos adesivos de poliuretano obtidos utilizando a palha de milho liquefeita como fonte de poliálcool, conclui-se que:

O biopoliol obtido apresentou propriedades de nA, nOH e viscosidade adequadas para a produção de adesivos de poliuretano.

Dos adesivos PU obtidos em diferentes relações NCO/OH a relação NCO/OH = 130 apresentou melhor resistência ao cisalhamento, podendo ser comparado com resinas PU comerciais.

5. REFERÊNCIAS

ALENCAR, J. B. M.; MOURA, J. D. M., qualidade da adesão da madeira de Pinus e Eucalipto para produção de painéis estruturais cross laminated timber (CLT). **Entac**, 2014.

BIANCHE, J. J.; TEIXEIRA, A. P. M.; LADEIRA, J. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O.; LUCIA, R. M. D. Cisalhamento na linha de cola de *Eucalyptus* sp. colado com diferentes adesivos e diferentes gramaturas. **Floresta e Ambiente**. v.24, 1-9, 2017.

BURATTA, C. C.; NASCIMENTO, A. M. do; MEDEIROS, J. R. de; SOUZA, N. D. de; SOUZA, N. D. de; LELIS, R. C. C. Modificação térmica e adesão em madeiras de reflorestamento usando adesivos estruturais. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 24, e136510, jan./dez. 2024.

CZLONKA, S.; STRAKOWSKA, A.; KAIRYTE, A. Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams. **Polymer testing**. v. 87, 2020.

CUI, S.; LIUA, Z.; LI, Y. Bio-polyols synthesized from crude glycerol and applications on polyurethane wood adhesives. **Industrial Crops & Products** v.108, p. 798-805, 2017.

DANESHVAR, S. BEHROOZ, R. NAJAFI, S. K, SADEGHI, G. M. M. Preparation of Polyurethane Adhesive from Wood Sawdust polyol: Application of Response Surface Methodology for Optimization of Catalyst and Glycerol. **Biointerface Research in Applied Chemistry** v.12, p. 1870-1883, 2022.

EL-BARBARY M. H., SHUKRY N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. **industrial crops and products** v. 27, p. 33-38, 2008.

GAMA, N. V.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Polyurethane foams: past, present, and future. **Materials** p. 1-35, 2018.

GHASEMLOU, M.; DAVER, F.. IVANONA, E. P.; ADHIKARI, B. Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: A review. **European Polymer Journal** p. 668–684, 2019.

HILMI, N. H. A.; LODIN, V.; JESUET, M.S.G.; SALIM, S.; LEE, S. H.; HORI, N. TAKEMURA, A. PALLE, I. Producing Eucalyptus pellita wood polyol through liquefaction for polyurethane film production. **industrial crops and products** v. 205, 2023.

LEE, Y.; LEE, E.L. Liquefaction of Red Pine Wood, *Pinus densiflora*, Biomass using Peg-400-blended crude glycerol for biopolyol and biopolyurethane production, **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 36:5, 353-364, 2016.

MISHRA, D.; KUMAR SINHA, V. Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. **International Journal of Adhesion & Adhesives** 30, 47–54. 2010.

PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MARTINS, I. S. Composição química da palha de milho com qualidade para artesanato. In: Congresso Nacional de Milho e Sorgo, 2008, Londrina. **Anais**. Sete Lagoas: IAPAR- Embrapa Milho e Sorgo. 2008, p. 1.

PAN, X. J.; SADDLER, J. N. Efeito da substituição de polioli por organosolv e lignina kraft na propriedade e estrutura de espuma rígida de poliuretano. **Biotechnol. Biofuel**, v. 6 , p.1–10, 2013.

PERES, T. L. C.; RIBEIRO, F. V.; ARAMBURU, A. B.; BARBOSA, K. T.; ACOSTA, A. P.; MISSIO, A. L.; SUBHANI, M.; DELUCIS, R. d.A. Polyurethane Adhesives for Wood Based on a Simple Mixture of Castor Oil and Crude Glycerin. **Materials** v.16, 7251, 2023.

PIMENTEL, T. S.; WIMMER, P.; CARVALHO, H. R. ROITMAN, L.; DEL MENEZZI, C. H. S. Resistência ao cisalhamento da linha de cola em madeiras tropicais amazônicas. **Scientia Forestalis**, V,49, 2021.

PIRES, M. L. Histórico do poliuretano. **Poliuretano clipping**, Disponível em: <https://poliuretano.wordpress.com/marconi-pires/> Acesso em: 19 de agosto de 2024.

RAMOS, M. A.; RIBEIRO, W. M.; LABIDI, J.; GATTO, D. A.; SILVA, S. H. F.; BELTRAME, R.; Influência da temperatura no rendimento e propriedades dos polióis obtidos a partir de cascas de nozes pecã. **XXXII CIC UFPEL**, Pelotas, 2023.

SILVA, S. H. F.; EGUÉS, I.; LABIDI, J. Liquefaction of Kraft lignin using polyhydric alcohols and organic acids as catalysts for sustainable polyols production. **Industrial Crops & Products**. Espanha. p.1-7, 2019.

SILVA, S. H. F.; SANTOS, P. S. B.; GATTO, D. A.; ANDRES, M. A.; EGUÉS, I. Liquefaction of Kraft Lignin at Atmospheric Pressure. **Tech Science Press** Espanha. v.7, no.6. p.1-8, 2019.

VASILIKI, K.; IOANNIS, B. Bondability of black locust (*Robinia pseudoacacia*) and beech wood (*Fagus sylvatica*) with polyvinyl acetate and polyurethane adhesives. **Maderas. Ciencia y tecnología**. v. 19 p.87-94. 2017.

ZHENG , X.; CHENG, L.; GU, Z.; HONG, Y.; LI, Z.; LI, C. Effects of heat pretreatment of starch on graft copolymerization reaction and performance of resulting starch-based wood adhesive. **Internacional J. Biol. Macromol.** 96, 11–18. 2017.