



## Efeito quantitativo do catalisador ácido na liquefação da lignina na produção adesivos de poliuretano para madeira

Luisa Schuch Dias <sup>1</sup>, Raphael Duarte Gimnecki <sup>2</sup>, Ohayna Lisboa Santos <sup>3</sup>,

Kelvin Techera Barbosa <sup>2</sup>, Rafael Beltrame <sup>1</sup>, Rafael de Avila Delucis <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas/RS; <sup>2</sup> Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre/RS; <sup>3</sup> Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba/PR.

**Resumo:** As ligninas técnicas, resíduos da produção de celulose e papel, são majoritariamente queimadas para energia, apesar do potencial de aproveitamento em produtos de alto valor. Este estudo visou produzir e caracterizar adesivos de poliuretano (PU) derivados de polióis de lignina Kraft via liquefação, usando diferentes percentagens de catalisador ácido ( $H_2SO_4$ ). Liquefação foi realizada em pó de lignina precipitado do licor negro, com catalisadores de 0, 3 e 6% em relação à massa de lignina. Polióis foram misturados ao MDI (metileno difenil diisocianato) para formar os adesivos, aplicados em madeira de *Pinus elliottii*. A proporção de poliol e MDI foi ajustada para manter uma razão NCO/OH constante de 2,0. O adesivo com 3% de catalisador apresentou menor resistência ao cisalhamento, não atendendo à norma ASTM D-5751. Entre os adesivos com 0 e 6% de catalisador, sem catalisador foi superior, indicando que a adição de catalisador não foi benéfica nas condições testadas.

**Palavras-chave:** Lignina kraft, Poliol, Ácido sulfúrico, Ligação colada e *Pinus elliottii*.

### Quantitative effect of the acid catalyst on the liquefaction of lignin in the production of polyurethane adhesives for wood

**Abstract:** Technical lignins, waste from pulp and paper production, are mostly burned for energy, despite their potential for conversion into high-value products.

This study aimed to produce and characterize polyurethane (PU) adhesives derived from Kraft lignin polyols via liquefaction, using different percentages of acid catalyst ( $H_2SO_4$ ). Liquefaction was carried out on lignin powder precipitated from black liquor, with catalysts of 0, 3 and 6% in relation to the mass of lignin. The polyols were mixed with MDI (methylene diphenyl diisocyanate) to form the adhesives, which were applied to *Pinus elliottii* wood. The proportion of polyol and MDI was adjusted to maintain a constant NCO/OH ratio of 2.0. The adhesive with 3% catalyst had lower shear strength and did not meet the ASTM D-5751 standard. Between the adhesives with 0 and 6% catalyst, the one without catalyst was superior, indicating that the addition of catalyst was not beneficial under the conditions tested.

**Keywords:** Kraft lignin, Polyol, Sulfuric acid, Adhesive bonding and *Pinus elliottii*.

## 1. INTRODUÇÃO

A utilidade da madeira em diversas aplicações depende de produtos colados com adesivos, que devem ser capazes de unir peças de forma eficaz. Tradicionalmente, adesivos sintéticos são amplamente utilizados para essa finalidade, mas muitos deles apresentam toxicidade, representando riscos à saúde humana. Em resposta a essa preocupação, a comunidade científica tem se dedicado ao desenvolvimento de adesivos de fontes naturais e vegetais, como taninos, gomas, resinas e óleos, visando substituir parcial ou totalmente os adesivos sintéticos (Kumar; Pizzi, 2019).

Adesivos de ureia-formaldeído e fenol-formaldeído, comumente usados na madeira, são sensíveis à hidrólise e têm baixa resistência ao cisalhamento (Gama; Ferreira; Barros-Timmons, 2019). Além disso, liberam formaldeído, um composto tóxico classificado como cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer em 2004 (Desai; Emanuel; Sinha, 2003). Devido a esses problemas, adesivos de lignina, como poliuretanos (PUs), são alternativas mais seguras e sustentáveis.

Diferentemente dos adesivos comuns para madeira, o PU molha bem a superfície da maioria dos substratos, interage através de ligações de hidrogênio, tem peso molecular pequeno que permite a permeação de substratos porosos e formação de ligações covalentes, além de ser atóxico e flexível na formulação (Cakić et al., 2010). Segundo Desai, Patel e Sinha (2003), o desempenho de um

adesivo de PU para madeira depende de variáveis como lisura do substrato, pH, presença de extractivos, detritos e teor de hidroxilas do adesivo.

A adição de catalisador durante a liquefação é importante para aumentar o rendimento dos polióis, mas neste estudo, investigou-se o efeito dessa variável nas características adesivas dos poliuretanos para madeira. O objetivo foi avaliar o comportamento de adesivos de PU obtidos com polióis extraídos do licor negro, usando diferentes porcentagens de catalisador ácido ( $H_2SO_4$ ).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

A madeira utilizada foi proveniente de árvores de *Pinus elliottii* plantadas no município de Piratini. Tais plantios são muito antigos e não receberam qualquer tratamento silvicultural. As árvores que originaram a madeira em estudo floresceram após sucessivos ciclos de desbaste e estima-se que sua idade no momento do corte esteja entre 10 e 15 anos. Essa madeira utilizada com dimensões de  $20,4 \times 5,4 \times 2\text{ cm}^3$  (tangencial  $\times$  longitudinal  $\times$  radial) foi preparada com uma lixa d'água nº 60.

O processo de liquefação foi realizado conforme descrito por Da Silva, Egüés e Labidi (2019), utilizando lignina Kraft em pó, precipitada pelo processo Lignobost®, a partir do licor negro fornecido pela Suzano S/A. Em suma, foi utilizado 120 g de polietilenoglicol (PEG-400), 30 g de glicerina PA e proporções variáveis de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (0%, 3% e 6% em relação à massa de lignina) foram adicionados em um balão volumétrico de 500 mL. A mistura foi agitada magneticamente sob refluxo e aquecimento até 160 °C por 1 hora. Em seguida, 15 g de lignina Kraft foram adicionados e a mistura foi mantida sob refluxo por mais 1 hora. O poliol resultante foi então resfriado até a temperatura ambiente (~20 °C) em banho de água.

O preparo do adesivo consistiu na mistura de cada poliol com o MDI, mantendo uma razão de grupos químicos NCO/OH igual 2,0 em todos os casos, tal como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição dos adesivos de poliuretano.

Proporções (%)	Poliol (g)	MDI (g)
----------------	------------	---------



0%	0,810	0,966
3%	1,091	0,685
6%	0,831	0,945

Fonte: Autor (2024)

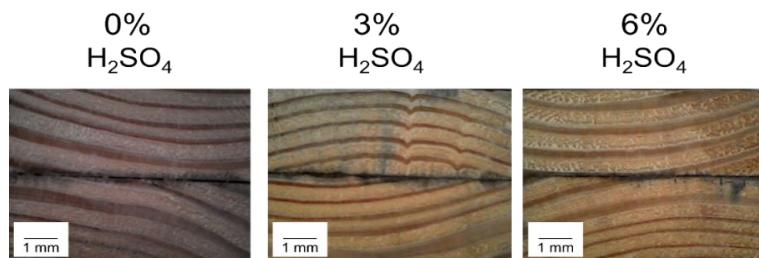
A proporção foi ajustada com base no trabalho de De Avila Delucis et al. (2018). Antes de misturar ao MDI, o poliol foi aquecido a 50 °C. Após a preparação, os adesivos foram aplicados nas superfícies das amostras de madeira, com uma gramatura de 200 g/m<sup>2</sup>. As amostras foram prensadas por 24 horas à temperatura ambiente, sob pressão de 0,33 kgf/cm<sup>3</sup>, para posterior realização dos testes de cisalhamento na linha de cola, conforme a norma ASTM D905-08. Foram preparados cinco corpos de prova para cada porcentagem de catalisador, totalizando 15 amostras. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC, modelo DL 30000, com velocidade de 5 mm/min. A resistência ao cisalhamento foi calculada dividindo-se a carga máxima suportada pela área de madeira colada. O plano lateral da linha de cola foi avaliado em microscópio ótico.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra que as linhas de cola dos adesivos com 0 e 6% de catalisador estão levemente mais espessas. Numa comparação entre essas duas linhas de cola, aquela formada pelo adesivo de 0% de catalisador está mais espessa, o que indica que o adesivo molhou melhor a madeira e então se ancorou melhor após ter curado. Nas madeiras unidas com o adesivo de 3% de catalisador houve uma separação entre as peças, o que provavelmente se deve a sua maior viscosidade, o que dificulta o molhamento e a penetração na superfície da madeira, causando uma baixa resistência adesiva. De acordo com Cui; Liu; Li, (2017), esse resultado molhamento e ancoramento depende da formação de ligações uretânicas entre os grupos OH do poliol e NCO do p-MDI. Isso parece ter condicionado os resultados mostrados aqui, pois de fato o adesivo preparado com 3% de catalisador tinha um menor teor de OH, que demandou uma menor quantidade de MDI, como mostra a Tabela 2.



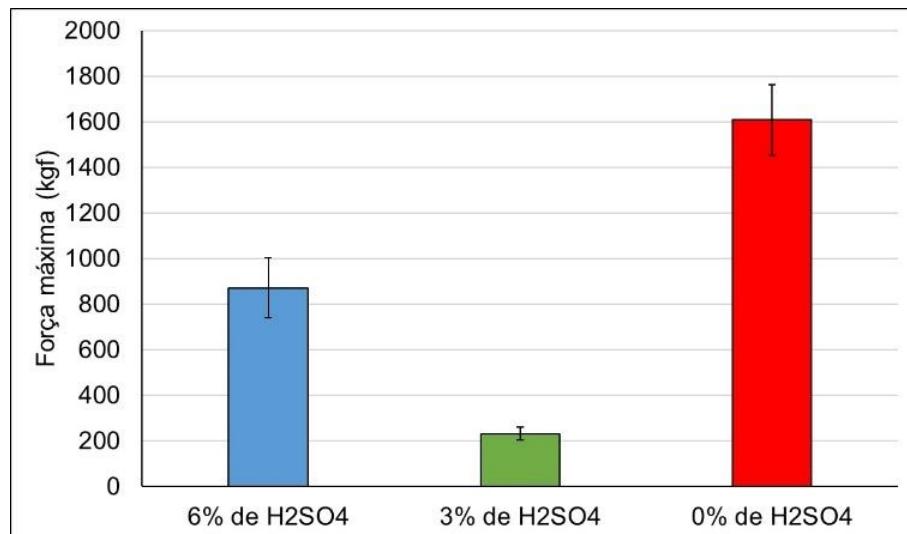
**Figura 1.** Micrografias óticas das linhas de cola.



Fonte: Autor (2024)

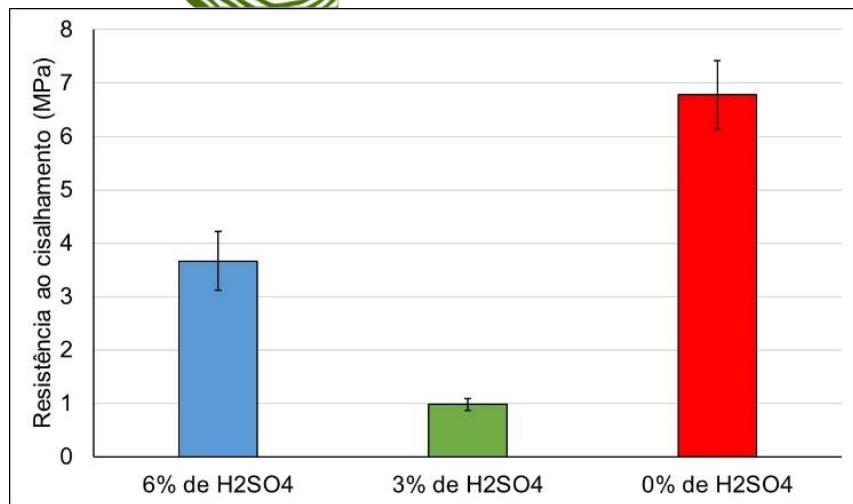
Quanto aos resultados obtidos com os ensaios mecânicos (Figuras 2 e 3), foi possível verificar que o adesivo obtido mediante a adição de 0% de catalisador foi bem superior ao 3% e 6%, tanto em termos de força máxima, como em relação à resistência ao cisalhamento.

**Figura 2.** Níveis de força máxima obtidos no ensaio de cisalhamento para as madeiras coladas.



Fonte: Autor (2024)

**Figura 3.** Níveis de resistência obtidos no ensaio de cisalhamento para as madeiras coladas.



Fonte: Autor (2024)

De acordo com a norma americana ASTM D-5751 (2005), o valor médio de resistência ao cisalhamento de uma junta colada deve ser de pelo menos 60% do valor obtido para o ensaio da madeira sólida. Com base na literatura brasileira, a madeira de pinus daqui proveniente tens níveis de resistência ao cisalhamento variáveis entre 5 e 10 MPa (BORTOLETTO JÚNIOR 2008; MATOS; MOLINA, 2016). Assim, os adesivos aqui estudados deveriam atingir algo em torno de 3 e 6 MPa para satisfazer essa norma. Portanto, verifica-se que a ligação adesiva proporcionada pelo adesivo com 3% de catalisador não atingiu o mínimo de segurança estipulado. Já os adesivos produzidos com 0% e 6% de catalisador sim foram relativamente adequados.

Na Figura 3 é notável que as falhas foram todas no adesivo e não na madeira, o que é um indício de baixas propriedades adesivas. Isso também pode ser explicado pela menor resistência do adesivo em comparação com a madeira, pois a resistência da madeira em estudo deve ser em torno de 6 e 10 MPa, embora isso não tenha sido medido. Outros estudos da literatura também informaram rompimentos na linha de cola, embora o ideal fossem rompimentos na madeira (LOPES et al., 2021).

Por fim, é possível dizer que as resistências ao cisalhamento obtidas (próximas a 7 MPa) são similares a estudos análogos recentemente publicados (CUI; LIU; LI, 2017; TENORIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2022). Isso indica que o adesivo preparado com 0% de catalisador é promissor para a

geração de produtos competitivos no mercado de adesivos de PU para a madeira.

#### 4. CONCLUSÃO

Verificou-se que a adição de 3% de adesivo foi totalmente prejudicial, pois o teor de grupos OH nesse caso foi muito baixo, o que consequintemente demandou uma baixa quantidade de MDI e então as propriedades adesivas foram muito baixas, não satisfazendo o mínimo exigido em norma.

Não adicionar catalisador se mostrou uma opção eficiente pensando em adesivos para madeira, uma vez que resultou em propriedades satisfatórias para os parâmetros requeridos atualmente. Pode-se concluir que a adição de 6% de catalisador não foi positiva, pois não originou um adesivo melhor do que aquele derivado do poliol obtido sem catalisador e esse adesivo também não atingiu os níveis de alguns trabalhos recentemente publicados. Além disso, o adesivo derivado de poliol obtido com 6% de catalisador atingiu um nível muito próximo ao mínimo previsto pela norma americana ASTM D5751.

Em geral, foi observado que os adesivos de PU derivados de lignina Kraft apresentam baixas propriedades e, em estudos futuros, sugere-se que uma maior concentração de MDI polimérico seja adicionada para aumentar a resistência. Existem relatos na literatura de proporções NCO/OH de até 3, as quais são muito mais altas do que o nível de 2 utilizado no presente estudo. Também se sugere que seja estudada a durabilidade desses adesivos quando expostos em soluções ácidas e alcalinas, pois sabe-se que o poliuretano é suscetível a esse tipo de situação.

#### 5. REFERÊNCIAS

BRODIN, M. et al. **Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics – A review**. Journal of Cleaner Production, v. 162, p. 646–664, set. 2017. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.05.209](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.209)

CAKIĆ, S. M. et al. **Effect of the chain extender and selective catalyst on thermo-oxidative stability of aqueous polyurethane dispersions**. Progress in Organic Coatings, v. 67, n. 3, p. 274–280, mar. 2010. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2009.11.003](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.11.003)



CUI, S.; LIU, Z.; LI, Y. **Bio-polyols synthesized from crude glycerol and applications on polyurethane wood adhesives**. *Industrial Crops and Products*, v. 108, p. 798–805, 1 dez. 2017. DOI: [10.1016/j.indcrop.2017.07.043](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.043)

DA SILVA, S. H. F.; EGÜÉS, I.; LABIDI, J. Liquefaction of Kraft lignin using polyhydric alcohols and organic acids as catalysts for sustainable polyols production. *Industrial Crops and Products*, v. 137, n. March, p. 687–693, 2019. DELUCIS, R. DE A. et al. **Thermal and combustion features of rigid polyurethane biofoams filled with four forest-based wastes**. *Polymer Composites*, v. 39, n. S3, p. E1770–E1777, 1 jun. 2018. DOI: [10.1002/pc.24784](https://doi.org/10.1002/pc.24784)

DESAI, S. D.; EMANUEL, A. L.; SINHA, V. K. **Biomaterial Based Polyurethane Adhesive for Bonding Rubber and Wood Joints**. *Journal of Polymer Research*, v. 10, n. 4, p. 275–281, 2003. DOI: [10.1023/B:JPOL.0000004630.77120.bb](https://doi.org/10.1023/B:JPOL.0000004630.77120.bb)

DESAI, S. D.; PATEL, J. V.; SINHA, V. K. **Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood**. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 23, n. 5, p. 393–399, jan. 2003. DOI: [10.1016/S0143-7496\(03\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00070-8)

GAMA, N.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. **Cure and performance of castor oil polyurethane adhesive**. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 95, 1 dez. 2019. DOI: [10.1016/j.ijadhadh.2019.102413](https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102413)

KUMAR, R. N.; PIZZI, A. **Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials**. [s.l.] Wiley, 2019. DOI: [10.1002/9781119605584](https://doi.org/10.1002/9781119605584)

LOPES, P. J. G. et al. **Tannin-based extracts of Mimosa tenuiflora bark: features and prospecting as wood adhesives**. *Applied Adhesion Science*, v. 9, n. 1, 1 dez. 2021. DOI: [10.1186/s40563-021-00133-y](https://doi.org/10.1186/s40563-021-00133-y)