

JOSÉ ANZALDO HERNÁNDEZ

**LIGNINA ORGANOSOLV DE *Eucalyptus dunnii* MAIDEN,
ALTERNATIVA PARA A SÍNTESE DE ADESIVOS DE
POLIURETANO PARA MADEIRA.**

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Florestal”, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientador:

Prof. Dr. Umberto Klock

Co-orientador:

Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki

CURITIBA

2007

AGRADECIMENTOS

O autor manifesta seus agradecimentos ao orientador, Professor Dr. Umberto Klock, a co-orientadora, Professora Dra. Sônia Faria Zawadzki, pela confiança, incentivo e estímulo transformados em amizade e respeito, durante o convívio na vida acadêmica.

A professora Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz pelas valiosas contribuições apresentadas durante o curso.

Aos demais professores, funcionários e colegas de curso e de laboratório, e aqueles que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

Aos meus familiares que muito me incentivaram.

A Empresa Rigesa S.A, pelo fornecimento do material para a pesquisa.

À Universidade Federal do Paraná e a Universidad de Guadalajara, e especialmente ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, pela oportunidade oferecida para o Doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio e oportunidade da execução do Programa de Doutorado.

SUMÁRIO

	Página
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIACÕES	x
RESUMO	1
ABSTRACT	1
RESUMEN	2
1.- INTRODUÇÃO .	3
1.1 Lignina: Origem, estrutura, propriedades e usos.	3
1.2 Separação e usos das ligninas.	8
1.2.1 Ligninas extraídas em laboratório.	8
1.2.2 Ligninas Industriais.	8
1.3 Usos e aplicações das ligninas.	14
2. Poliuretanos.	16
2.1 Mercado mundial dos Poliuretanos.	16
2.2 Mercado na América latina.	18
2.3. Isocianatos.	19
2.3.1 Reações dos agrupamentos isocianatos.	19
2.3.1.1 Reações dos isocianatos com álcoois.	19
2.3.1.2 Reações dos isocianatos com aminas.	20
2.3.1.3 Reações dos isocianatos com água.	20
2.3.1.4 Reações dos isocianatos com uréias e uretanos.	21
2.3.1.5 Reações de condensação dos isocianatos.	21
2.3.2 Tolueno di-isocianato (TDI).	22
2.4. Polióis.	23
2.4.1 Polietileno Glicóis (PEG's).	23
2.4.2 Poli-butadienos líquidos hidroxilatos (PBLH's).	25
2.4.3 Correlação entre estrutura de um polímero a suas propriedades.	26
2.4.3.1 Poliuretanos segmentados.	27
2.4.3.1.1 segmentos rígidos e flexíveis.	27
2.4.3.2 Morfologia dos dominós rígidos.	28
2.4.3.3 Efeito dos segmentos flexíveis.	29

2.4.3.4 Estrutura molecular.	29
2.5. Poliuretanos adesivos.	30
2.5.1 Química e físico-química dos poliuretanos.	31
2.5.2 Adesivos líquidos 100% sólidos.	31
2.5.3 Adesivos de Poliuretano bi-componente	32
2.5.4 Adesivos de poliuretanos mono-componenete.	32
2.5.5 Adesivos termofundíveis (Hot melt).	33
2.5.6 Adesivos de poliuretano termo-fundíveis.	33
2.5.7 Adesivos poliuretanos com solvente.	34
2.5.8 Adesivos de poliuretano em aglomerados de madeira	34
2.6.- Propriedades físicas dos poliuretanos	35
2.6.1 Propriedades mecânicas	35
2.6.2 Propriedades elásticas.	36
2.6.3 Resistência ao cisalhamento	36
2.6.4. Propriedades térmicas dos poliuretanos	37
2.7. Segurança no manuseio dos produtos de poliuretanos	37
2.7.1 Isocianatos	37
2.7.2 Polióis	38
2.7.3 Catalisadores	38
2.8. Justificativa e Objetivos.	40
2.8.1 Objetivos específicos	40
3. Materiais e Métodos	41
3.1 Reagentes e equipamentos	41
3.1.1 Reagentes	41
3.1.2 Equipamentos	42
3.2 Metodologia de obtenção da lignina organosolv de eucalipto	42
3.2.1 Caracterização das ligninas organosolv	44
3.2.2 Avaliação do índice de hidroxilas	44
3.2.3 Avaliação do teor de grupos carboxilas	44
3.2.4 Teor de cinzas	45
3.2.5 Distribuição da massa molar.	45
3.2.6. Solubilidade da lignina organosolv.	45
3.3 Produção dos poliuretanos.	46
3.3.1 Produção dos poliuretanos de Lignina-PBLH.	46

3.3.2 Produção dos poliuretanos de lignina-PEG.	47
3.4 Avaliação das propriedades dos poliuretanos	48
4. Resultados e discussões	50
4.1 Densidade básica e umidade.	50
4.2 Análise química básica.	50
4.3 Processo de cozimento.	50
4.4 Caracterização da lignina organosolv.	51
4.4.1 Índice de hidroxilas.	51
4.4.2 Teor de grupos carboxila.	52
4.4.3 Teor de cinzas.	52
4.4.4 Distribuição de peso molecular.	53
4.4.5 Solubilidade da lignina organosolv.	53
4.5 Produção dos poliuretanos.	56
4.5.1 Poliuretanos Lignina-PBLH.	56
4.5.2 Poliuretanos Lignina-PEG.	56
4.6 Análise espectroscópico FTIR dos Poliuretanos	56
4.7 Propriedades de estabilidade térmica dos Poliuretanos.	60
4.8 Calorimetria diferencial (DSC) dos poliuretanos de Lignina.	62
4.9 Análise das propriedades de Tração e adesão dos Poliuretanos.	63
4.9.1 Poliuretanos Lignina-PBLH.	63
4.9.2 Poliuretanos Lignina-PEG.	69
5. Conclusões e Recomendações.	76
6 Referências bibliográficas.	78

LISTA DE FIGURAS.

	Página
Figura 1. Unidades básicas das ligninas.....	3
Figura 2 Bio-síntese da lignina.....	4
Figura 3 Modelo esquemático da lignina.....	5
Figura 4 Consumo mundial de Poliuretanos por segmento.....	17
Figura 5 Estruturas de ressonância do grupo isocianato.....	19
Figura 6 Reações de condensação dos isocianatos.....	22
Figura 7 Reações de obtenção do TDI.....	23
Figura 8 Etapas de reação de obtenção do PEG.....	23
Figura 9 Reação de obtenção do PBLH.....	26
Figura 10 Microestrutura do PBLH.....	26
Figura 11 Representação da cadeia de um poliuretano segmentado.....	27
Figura 12 Esquema das estruturas dos domínios nos TPU`s.....	28
Figura 13 Domínios das interações entre os segmentos rígidos.....	28
Figura 14 Efeito da tensão aplicada na estrutura do PU segmentado.....	29
Figura 15 Diagrama metodológico de separação da lignina organosolv.....	43
Figura 16 Esquema da produção de PU lignina-PBLH.....	46
Figura 17 Esquema da produção de PU PEG lignina	47
Figura 18 Hidrólise da lignina no processo Organosolv.....	52
Figura 19 Reações das estruturas fenólicas éter β -arila nos processos alcalinos.....	53
Figura 20 Cromatograma média da lignina organosolv purificada de <i>E. dunnii</i>	54
Figura 21 Filmes de PU com Lignina e PBLH.....	56
Figura 22 Espectros FTIR de PU`s Lignina PEG dos experimentos 5,7 e 8 do delineamento experimental.....	58
Figura 23 Espectros FTIR de PU`s Lignina PEG dos experimentos 5,7 e 8 do delineamento experimental.....	59
Figura 24 Comportamento da estabilidade térmica dos Poliuretanos Lignina-PBLH, dos experimentos 2e 6 do delineamento experimental.....	60
Figura 25. Comportamento da estabilidade térmica dos Poliuretanos Lignina-PEG, dos experimentos 5, 7 e 8 do delineamento experimental.....	61
Figura 26. Curvas DSC para o poliuretano Lignina-PBLH em ar.....	62
Figura 27. Curvas DSC para o poliuretano Lignina-PBLH em ar.....	63

Figura 28 Diagrama de Pareto para a propriedade de tração do PU Lignina-PBLH.....	65
Figura 29 Superfície de resposta da tração vs teor de lignina e índice de NCO:OH do PU Lignina-PBLH.....	65
Figura 30 Diagrama de Pareto para a propriedade adesão do PU lignina-PBLH.....	67
Figura 31 Superfície de resposta da Adesão vs teor de lignina e índice de NCO:OH do PU Lignina-PBLH.....	67
Figura 32 Reações de formação de PU lignina-PBLH.....	68
Figura 33 Diagrama de Pareto para a propriedade tração do PU Lignina-PEG.....	70
Figura 34 Superfície de resposta da tração vs teor de lignina e índice de NCO:OH.....	71
Figura 35 Diagrama de Pareto para a propriedade adesão do PU lignina-PEG.....	72
Figura 36 Superfície de resposta da Adesão vs teor de lignina e índice de NCO:OH....	73
Figura 37 Reações de formação de PU lignina-PEG.....	74
Figura 38 Formação de espuma pelo efeito da umidade do corpo de proba.....	74
Figura 39 Superfície do corpo de proba sem falha na madeira.....	75
Figura 40 Superfície do corpo de proba com falha na madeira.....	75

LISTA DE TABELAS.

	Página
Tabela 1 Propriedades químicas dos três tipos de ligninas industriais mais importantes.....	7
Tabela 2 Composição típica dos licores negros do processo Kraft.....	10
Tabela 3 Composição típica dos licores vermelhos do processo sulfito.....	11
Tabela 4 Comparação de algumas características das ligninas Kraft e Alcell.....	15
Tabela 5 Demanda mundial de Poliuretanos por região.....	16
Tabela 6 Mercado mundial de poliuretanos 2001-2010.....	18
Tabela 7 Produção de PU's na América latina 1989-2008.....	18
Tabela 8 Propriedades típicas dos polióis poliéster.....	24
Tabela 9 Iniciadores para polióis poliéster.....	25
Tabela 10 Matriz de dados experimentais para o delineamento da síntese de PU com PBLH como poliól.....	47
Tabela 11 Matriz de dados experimentais para o delineamento da síntese de PU com PEG como poliól.....	47
Tabela 12 Composição química básica da madeira de <i>Eucalyptus dunnii</i>	50
Tabela 13 Índice de hidroxila para ligninas organosolv e Kraft.....	51
Tabela 14 Resumo das características da lignina Organosolv de <i>Eucalyptus dunnii</i>	54
Tabela 15 Solubilidade da lignina em diversos solventes.....	55
Tabela 16 Solubilidade da lignina na mistura THF-DMF.....	55
Tabela 17 Vibrações no IR dos grupos funcionais para a lignina e os poliuretanos.....	57
Tabela 18 Matriz de resultados das propriedades mecânicas dos PU's Lignina-PBLH.....	64
Tabela 19 Análise de regressão múltipla para a tração do PU Lignina-PBLH.....	64
Tabela 20 Análise de variância ANOVA para a tração de PU Lignina-PBLH.....	64
Tabela 21 Análise de regressão múltipla para Adesão dos PU de Lignina-PBLH.....	66
Tabela 22 Análise de Variância ANOVA para a Adesão de PU Lignina-PBLH.....	66
Tabela 23 Matriz de resultados nas propriedades mecânicas dos PU de Lignina-PEG..	69
Tabela 24 Análise de regressão múltipla para a tração do PU Lignina-PEG.....	69
Tabela 25 Análise de Variância ANOVA para a Tração de PU de Lignina-PEG.....	70
Tabela 26 Análise de regressão múltipla para resposta Adesão dos PU de Lignina-PEG.....	71

Tabela 27 Análise de Variância ANOVA para a Adesão dos PU de Lignina-PEG.....72

ABREVIACÕES.

ASAM: Processo de obtenção de polpa celulósica Antraquina sulfito alcalino metanol

C₉: Unidade de fenilo-propano

CASE: Cobertura, adesivos, selantes e elastômeros

cP: Centipoises

cm: Centímetros

DSC: Calorimetria diferencial de varredura.

FTIR: Infravermelho pela transformada de Fourier

G: gramas

HR: Alta resiliência

Kcal: Quilocalorias

M: Molaridad

Mn: Massa molar predominante

Mw: Massa molar media

MDF: Dimetilformanida

ml: Mililitros

min: Minutos

mm: milímetros

µg: Microgramas

MPa: Mega Pascal

N: Newton

NCO: Agrupamento isocianato

P.A.: Para analise

PBLH: Poliebutadieno líquido hidroxilado

PEG: Polietilenoglicol

PPG: Poliprolilenoglicol

PVA: Poliacetato de vinila

PU's: Poliuretanos

t: Toneladas

TDI: Di-isocianato tolueno

TGA: Termografia de degradação

THF: Tetrahidrofurano

UV: Radiação ultravioleta

RESUMO

Por muitos anos a lignina tem sido utilizada como combustível para a geração de energia na indústria da celulose. Porém no transcorrer dos anos, as empresas de celulose têm aumentado a capacidade produtiva, isto traz como consequência que, algumas delas tenham excedentes de lignina que pode ser aproveitada na obtenção de outros materiais. Atualmente são comercializadas as ligninas técnicas (lignina Kraft e lignosulfonatos) que têm mercado específico como agentes de flotação, dispersante, condicionadores de solos, carga de alguns materiais e polímeros, inclusive adesivos de fenol formol. Porém, estas ligninas contêm nas suas estruturas, compostos de enxofre o que pode atrapalhar seu desempenho ou a síntese desses subprodutos. É justo aqui que as ligninas livres de enxofre, como as Organosolv, podem ser uma alternativa interessante, porque além de serem livres de enxofre são mais puras e mais reativas com grande número de grupos hidroxilas livres. O objetivo geral deste trabalho foi: a síntese e caracterização de poliuretanos adesivos para madeira a base de lignina. Sob a hipótese de que a lignina adicionada em diferentes proporções na formulação incrementará a resistência adesiva. Desta forma, madeira de *Eucalyptus dunnii* Maiden, foi tratada pelo processo Organosolv para extrair lignina livre de enxofre por neutralização, evaporação e filtragem. As características químicas desta lignina foram avaliadas para estabelecer os parâmetros de reação na síntese dos poliuretanos. Foram sintetizados dois tipos diferentes de poliuretano de lignina com dois tipos de polióis: polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e polietileno glicol (PEG) com di-isocianato tolueno (TDI). Segundo os resultados obtidos das provas de adesão dos poliuretanos sintetizados com lignina foram três vezes mais fortes do que o adesivo de poli vinil álcool (PVA) comercial para teores de lignina até 5% no caso do poliuretano Lignina-PBHL e até 10% de lignina para Lignina-PEG.

ABSTRACT

The lignin had been used as fuel for energy generation in the pulp industry. However, pulp industries are increasing their production. Thus an excess of black liquor is generated as by-product and could be used to isolate the lignin to be used in the production of several derivatives of it. Actually, technical lignins as Kraft and lignosulfonate are commercialized for different products, as dispersants, soils restructuring, filler in polymeric materials and adhesives for wood products, etc. Nevertheless, these lignins have sulfur in their chemical structure which could decrease the byproducts performance. Here is a good chance for isolated lignins by the Organosolv pulping process; because of these, sulfur free lignins are more pure and reactive. The objective of this work was the syntheses of polyurethane-lignin adhesive for wood. Our hypothesis is: The addition in different amount of Organosolv lignin during polyurethane synthesis can improve the adhesives properties. *Eucalyptus dunnii* Maiden, wood chips were cooked by two stages Organosolv pulping process. Organosolv sulfur free lignin was isolated by neutralization, evaporation and filtration of the black liquor. Chemical characteristics of lignin were evaluated in order to establish stoichiometric parameters during polyurethanes production. Two different kind of lignin-polyurethanes films were synthesized, using: hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) and Polyethylene glycol and Toluene diisocyanate as agent urethane production. The adhesion and stress-strain properties for the polyurethanes-lignin films obtained were three times higher than commercial polyvinyl acetate (PVA) for 5% lignin amount for HTPB-lignin and 10% lignin amount for lignin-PEG.

RESUMEN

Durante muchos años la lignina ha sido utilizada como combustible para la generación de energía en las industrias de pulpa celulósica. Sin embargo, con el tiempo las empresas productoras de pulpa han crecido en capacidad productiva, como consecuencia algunas de ellas tiene excedentes de lignina que puede ser aprovechada en la obtención de otros materiales. Actualmente son comercializadas lignina técnicas (lignina Kraft y lignosulfonatos) que tiene un mercado específico como agentes de flotación, dispersantes, acondicionadores de suelo, material de relleno en algunos materiales y polímeros, inclusive adhesivos de fenol-formol. No obstante, estas ligninas contienen en su estructura compuestos de azufre que pueden interferir en su desempeño o en la síntesis de subproductos. Es justamente en este punto donde las ligninas libres de azufre como la Organosolv, que pueden ser una alternativa interesante, porque además de ser libres de azufre presentan mayor pureza y contiene una relativamente grande cantidad de grupos hidroxilo libres. El objetivo general de este trabajo es la síntesis de poliuretanos adhesivos para madera. Bajo la hipótesis de que la lignina adicionada en diferentes proporciones en la formulación incrementará sus propiedades adhesivas. De esta forma, astillas de madera de *Eucalyptus dunnii* Maiden, fueron tratados mediante un proceso Organosolv en dos etapas para producir pulpa celulósica y lignina libre de azufre por neutralización, evaporación y filtración de los licores negros. Las características químicas de la lignina fueron evaluadas para establecer los parámetros de reacción en la síntesis de poliuretanos. Fueron sintetizados dos tipos de poliuretanos-lignina diferentes, utilizando para ello dos polioles Polibutadieno hidroxilado líquido (PHL) y Polietilenglicol (PEG) con toluendiisocianato (TDI). De acuerdo a los resultados obtenidos de las pruebas de adhesión y tensión para los poliuretanos sintetizados, se observó que el poder adhesivo fue tres veces mayor que el adhesivo de acetato de polivinilo comercial para poliuretanos con contenidos de 5% de lignina en el caso del PBLH y de hasta 10% de lignina para el caso del PEG.

1. INTRODUÇÃO

1.1 LIGNINA: ORIGEM, ESTRUTURA, PROPRIEDADES E USOS.

A atividade biológica produz 300 bilhões de toneladas por ano de biomassa vegetal através da fotossíntese. A celulose e a lignina são os constituintes mais importantes e por consequência os polímeros naturais mais abundantes na Terra, (NAUCER, et al. 2003).

Essas duas macromoléculas são usualmente separadas nos processos de produção de fibra celulósica mediante os processos Kraft, soda ou sulfito, dos quais é obtida uma solução aquosa chamada de licor residual, que contém principalmente hemiceluloses e ligninas dissolvidas (NAUCER, et al. 2003).

Ao contrário da celulose, que tem uma estrutura totalmente bem definida e conhecida, as ligninas são biopolímeros tri-dimensionais amorfos com uma estrutura molecular complexa e variável que depende da espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, etc., é por isto que se usa o termo plural ligninas. Embora as suas estruturas ainda não estejam completamente conhecidas, sabe-se que as ligninas estão constituídas por duas unidades básicas guaiacil (G) e sinapil (S) representadas na FIGURA 1. (ADLER 1977, GLASER 1981, SARKANEN, 1971).

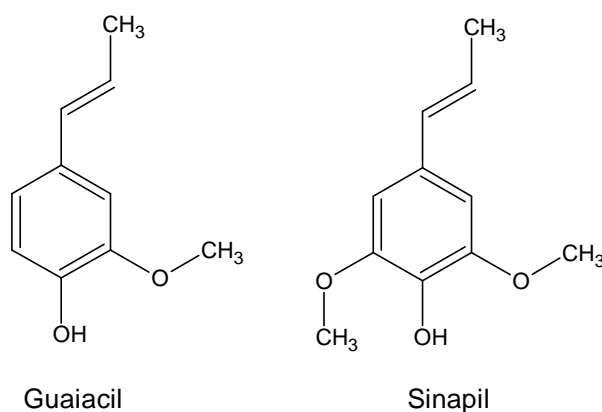


FIGURA 1- UNIDADES BÁSICAS DAS LIGNINAS.

As ligninas são sintetizadas nas madeiras por uma série de reações enzimáticas muito complexas seguindo várias rotas metabólicas, uma das mais aceitas é a apresentada na FIGURA 2, reportada por WOUT BOERJEN et al. (2003), partindo da fenilalanina e considerando algumas possíveis alternativas como a rota do ácido chiquímico ou ácido caféico. Esta rota metabólica inclui as possíveis mudanças na biosíntese das ligninas de espécies de madeira geneticamente modificadas, as estruturas destacadas em cinza representam o roteiro da biosíntese mais provável.

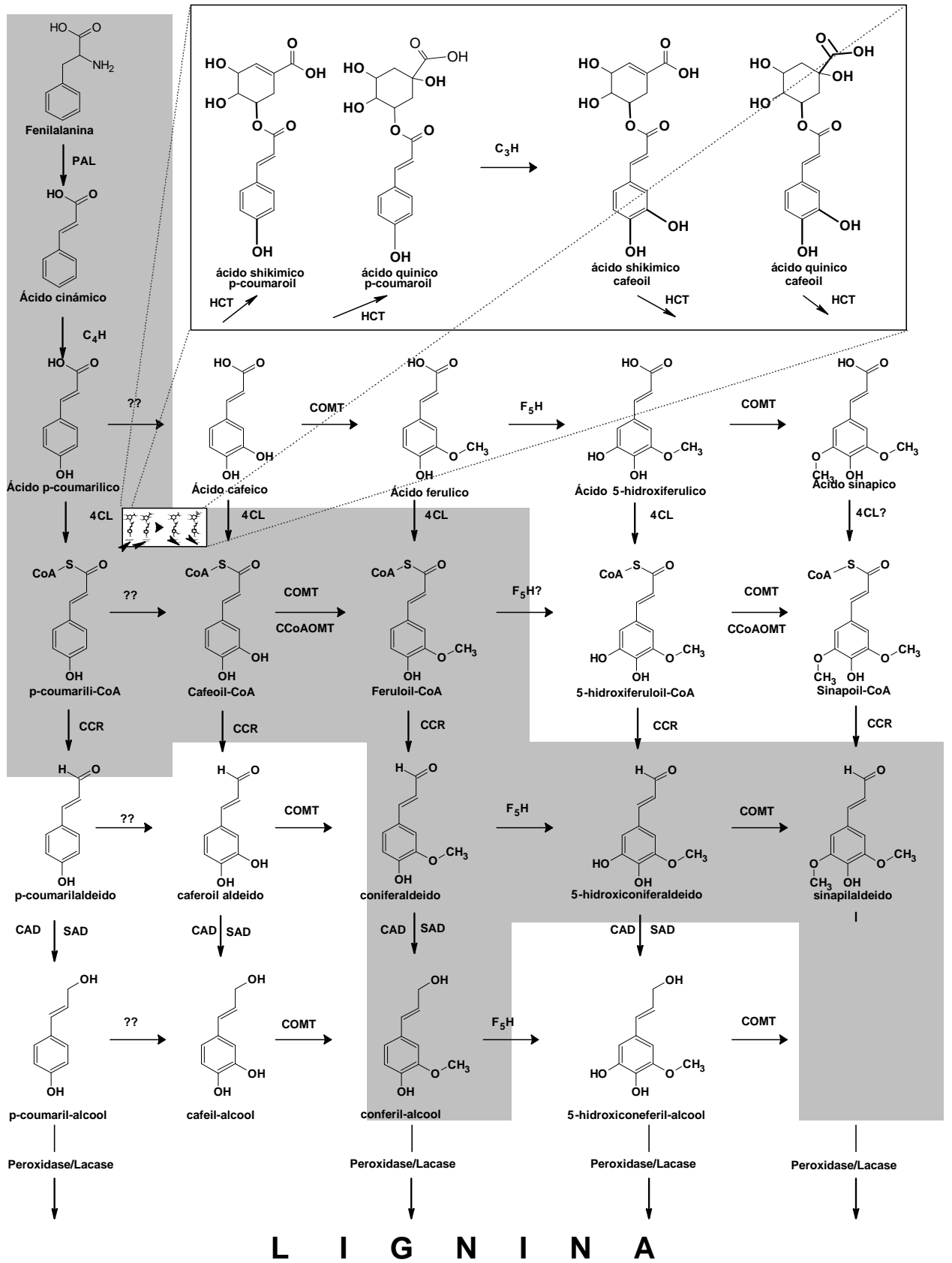


FIGURA 2 - BIOSÍNTESE DA LIGNINA SEGUNDO WOUT BOERJAN ET AL. (2003).

As unidades fundamentais da lignina estão ligadas entre si pelos anéis aromáticos e as cadeias alifáticas, formando estruturas tridimensionais muito complexas, a polimerização é ativada pela ação das enzimas peroxidases e lacase, formando estruturas como a mostrada na FIGURA 3.

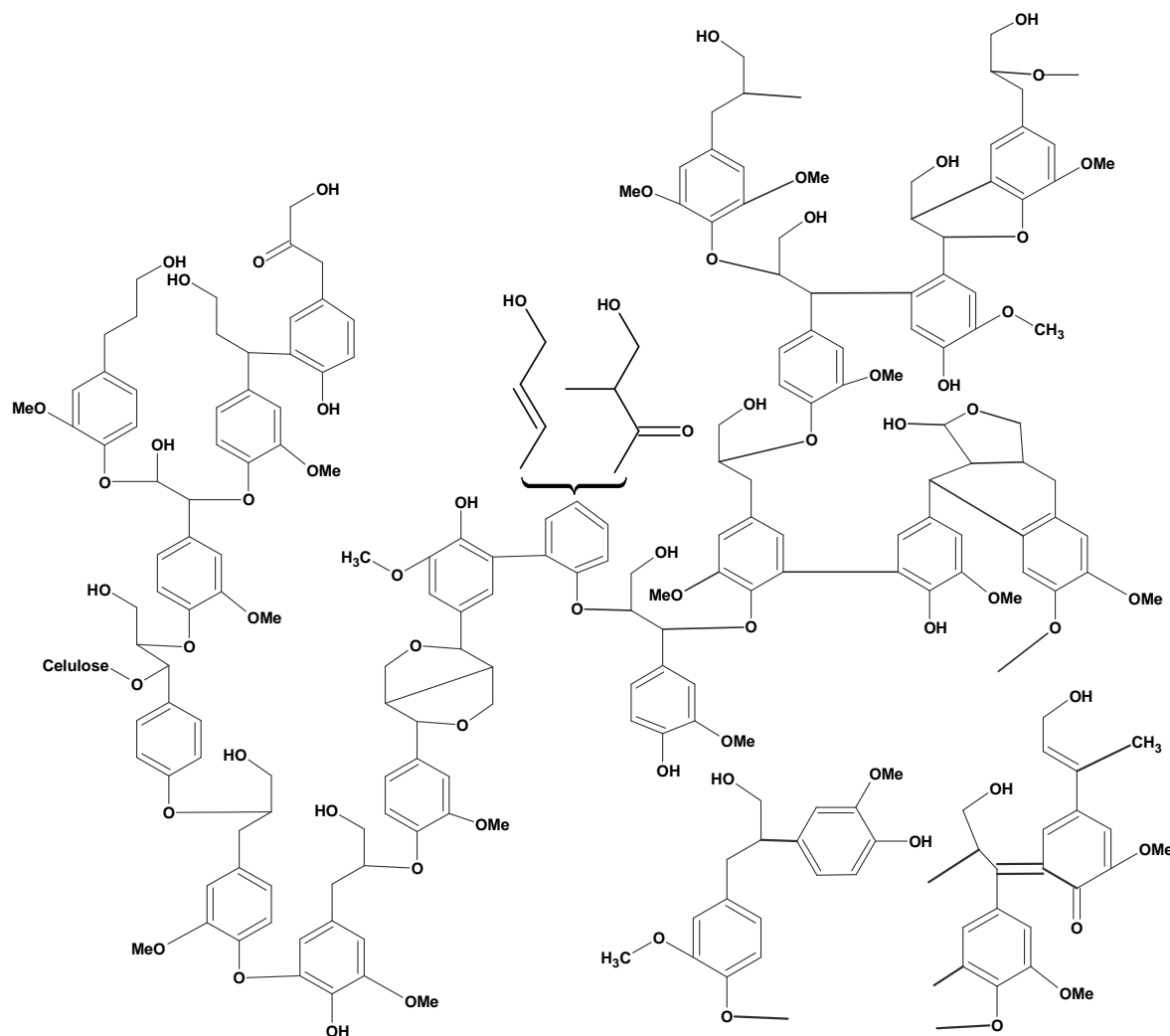


FIGURA 3 - MODELO ESQUEMÁTICO DA LIGNINA, SEGUNDO FREUDENBERG. EM SARKANEN (1971).

As ligninas podem se dividir em várias classes segundo os seus elementos estruturais, como já foi mencionado anteriormente. A chamada lignina guaiacil que se encontra em quase todas as madeiras de coníferas é um produto da polimerização do álcool coniferílico, assim, a lignina sinapil é um polímero do álcool sinapílico. A lignina guaiacil-sinapil, típica das madeiras de folhosa, é um copolímero dos álcoois coniferílico e sinapílico, em uma relação que varia de 4:1 a 1:2 para as unidades monoméricas receptoras. Entre a lignina das gramíneas como a de cana de açúcar e a lignina de madeira existem importantes diferenças, entre elas um menor grau de polimerização e a diferente reatividade.

Devido à sua natureza, a lignina é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, por isso o seu isolamento é difícil, porém, quando se consegue sua separação sempre se

compromete a sua estrutura molecular. Deve-se considerar que, o termo lignina é aplicável a um constituinte da parede celular dos vegetais que tem composição química similar nas diferentes plantas, no entanto com diferença estrutural. A concentração da lignina é grande na lamela média e menor na parede secundária da célula vegetal, (SARKANEN, 1971). Embora não seja possível extrair a lignina sem degradá-la, se estima que a massa molecular possa estar na faixa de 1.000-20.000. As ligninas isoladas apresentam uma cor escura e são facilmente oxidadas devido ao seu alto teor de compostos aromáticos. São relativamente estáveis em soluções de ácidos minerais e solúveis em bases aquosas quentes.

Além das ligações entre monômeros, existe uma grande variedade de grupos funcionais, que influem igualmente nas características e nas propriedades das ligninas:

Grupos hidroxila alifáticos: As ligninas de madeira têm um teor de grupos hidroxila alifáticos superior a 1,1 mol/unidade de fenil-propano (C₉), (CHEN, 1992).

Grupos hidroxila fenólicos: As ligninas de madeira possuem um teor de hidroxilas fenólicas entre 0,2 e 0,4 mols/C₉ (ADLER, 1948). Este grupo funcional apresenta uma grande importância pela sua influência sobre as propriedades físicas e químicas da lignina (ADLER, 1977).

Grupos Etilénicos: Nas ligninas, pequenas quantidades de grupos etilénicos estão presentes, principalmente como componentes do cinamilaldeído livre ou grupos finais derivados do álcool cinâmico (LAI e SARKANEN, 1971). Também tem se informado sobre a presença de grupos etilénicos conjugados com grupos carbonila (HARKIN, 1966).

Grupos Carbonila: Foi Klason quem em 1922 postulou pela primeira vez a presença de grupos carbonila na lignina, em particular de grupos carbonila conjugados. Os primeiros pesquisadores a confirmar essa suspeita foram ADLER et al. em 1948. O teor de α -carbonila incrementa quando a madeira é moída, indicando que alguns grupos α -carbonila e inclusive β -carbonila, são originados posteriormente pela formação de ligações homolíticas éter α - e β -arila durante o processo e manipulação da lignina.

Grupos Carboxila: Têm se detectado, embora em quantidades muito baixas, na lignina natural de madeira moída segundo estudos de EKMAN e LINDBERG, 1960. Quando a lignina natural é submetida a tratamentos biológicos ou químicos, como o cozimento ou branqueamento, se identificam quantidades significativas desse grupo funcional. Este efeito é particularmente pronunciado nos tratamentos oxidantes, nos quais a ruptura dos anéis fenólicos da lignina gera compostos com grupos carboxila. A média dos grupos carboxila permite obter informações sobre o grau de degradação da lignina por tratamento biológico ou químico, assim como sobre a sua solubilidade.

Outros grupos funcionais: São de destaque os grupos metoxila, cujo teor é maior nas madeiras de folhosas do que nas plantas herbáceas e do que nas coníferas. Outros grupos são os sulfonatos, característicos unicamente dos lignosulfonatos.

TABELA 1. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS TRÊS TIPOS DE LIGNINAS INDUSTRIAIS MAIS IMPORTANTES.

Composição elementar (%)	Lignina Kraft	Lignina Organosolv	Lignosulfonatos
C	66,0	63,0	53,0
H	5,8	5,5	5,4
S	1,6	-	6,5
Contaminantes	Nenhum	Nenhum	Diversos produtos de degradação (Carboidratos)
Grupos funcionais (%)			
OH Fenólicos	4,0	4,8	1,9
OH alifático	9,5	5,0	7,5
HSO₃	-	-	16,0
HS	3,3	-	-
OCH₃	14,0	19,0	12,5
Solubilidade	Meio básico/ Dissolventes orgânicos	Dissolventes orgânicos	Água
Massa molecular (Da)	2.000 (M _N)*	700 (M _N)	400 -15.000
Ligações principal entre as unidades	Ligações C-C (tipo poliestireno) com cadeias laterais e anéis aromáticos e dialquil-éter	Ligações C-C entre cadeias laterais e anéis aromáticos e diaril-eter.	Aril-alquil éteres (β-O-4)

Fonte: GLASSER 1981.

*M_N Se refere a massa molar predominante, não a media.

As ligninas isoladas partindo dos distintos procedimentos de cozimento de madeira apresentam diferenças muito significativas nas suas estruturas, propriedades físicas e químicas; isto muda a suas possibilidade de aplicação. Na TABELA 1, são mostradas de forma comparativa as características químicas principais dos três tipos de ligninas industriais mais importantes.

1.2 SEPARAÇÃO E USOS DAS LIGNINAS.

1.2.1 Ligninas extraídas em laboratório.

As ligninas mais comumente utilizadas e aproveitadas para síntese de subprodutos são as ligninas isoladas dos processos de produção de polpa celulósica como o Kraft e Sulfito. Porém para o caso dos estudos de estrutura, reações e propriedades existem outros procedimentos de isolamento e preparo das ligninas, por exemplo:

Lignina Brauns: É obtida pela extração de madeira com solvente. O rendimento deste procedimento é baixo, na faixa entre 2 a 3%. Em algumas publicações é chamada de lignina nativa.

Lignina Enzimática: A separação desta lignina é realizada em madeira moída, utilizando enzimas que degradam celulose. Depois deste tratamento o material é submetido à extração com solventes. Embora seja um procedimento tedioso e cansativo, o rendimento em lignina é verdadeiramente alto.

Lignina Dioxano: Esta lignina é separada tratando o material lignocelulósico com uma solução de dioxano e ácido clorídrico. Algumas ligações são quebradas por este procedimento sendo que a lignina obtida apresenta uma estrutura molecular modificada.

Lignina de Madeira Moída (MWL): Esta lignina é separada da madeira finamente moída por extração com solventes e submetida a uma purificação exaustiva. O rendimento é aproximadamente de 25% do total da lignina presente na madeira. Esta lignina é conhecida também como lignina Björkman.

Lignina Klason: Esta lignina é preparada por tratamento com um ácido forte, normalmente ácido sulfúrico. Este procedimento é utilizado para avaliar o teor de lignina de um material. A estrutura da lignina sofre fortes mudanças pelas condições drásticas de tratamento.

Lignina Per-iodato: A lignina é separada por tratamento sucessivo de pó de madeira com per-iodato de sódio seguido de água em ebulição. Este tratamento dissolve os carboidratos, mas ocorrem algumas modificações na estrutura da lignina isolada.

1.2.2 Ligninas Industriais.

O preparo a nível industrial das ligninas é levado a cabo aproveitando que ela foi dissolvida durante os processos de obtenção de polpa celulósica. A seguir se mencionam os mais comuns.

Lignina Kraft: Este tipo de lignina se obtém do processo Kraft. Trata-se do processo químico mais utilizado no mundo, devido principalmente à sua versatilidade para processar praticamente qualquer matéria-prima lignocelulósica e as excelentes propriedades de resistência da polpa celulósica obtida. As principais desvantagens deste processo se derivam principalmente de seu impacto ambiental.

O agente químico de cozimento utilizado no processo Kraft é uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com um pH de 13-14. A pressão e o tempo de cozimento podem variar de 7 - 10 bar e de 0,5 - 2 h, respectivamente, dependendo da temperatura de operação e o tipo de polpa a produzir.

Após o cozimento se obtém um licor negro de natureza alcalina, que contém a fração não celulósica da madeira e os reativos residuais. Depois, este licor negro se concentra em evaporadores de efeito múltiplo e o resíduo é queimado em um forno especial para gerar energia, a qual é usada para o processo na forma de vapor ou energia elétrica, e recuperar os agentes químicos que são reutilizados novamente.

No processo Kraft, a deslignificação ocorre através da ação do hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio sobre as ligações éter da molécula de lignina. A quebra dessas ligações libera grupos hidroxila fenólicos, que favorecem a dissolução da mesma no meio alcalino. A deslignificação é mais rápida neste processo que no processo sulfito, e grande parte da celulose da madeira é preservada. As hemiceluloses são dissolvidas e voltam a re-precipitar dando à fibra a sua característica alta resistência. A lignina é fortemente hidrolisada e possui uma massa molar baixa.

Os licores negros Kraft contêm 15-18% de sólidos dissolvidos, sendo compostos majoritariamente de lignina, carboidratos degradados, extrativos e agentes químicos inorgânicos sem reagir. Porém, esta composição varia em função do tipo de madeira processada. Existem variações na composição dos licores. Na TABELA 2 são apresentadas as composições típicas dos licores negros do processo Kraft de madeiras de folhosas e coníferas.

TABELA 2. COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS LICORES NEGROS DO PROCESSO KRAFT.

Componente	Composição (% em peso)	
	Madeira de conífera	Madeira de folhosa
Lignina	45	38
Ácidos Xilososacárico	1	5
Ácidos Glucosacárico	14	4
Hidroxiácidos	7	15
Ácido Fórmico	6	6
Ácido Acético	4	14
Resinas e Ácidos Graxos	7	6
Terebintina	1	-
Outros	15	12

Fonte: LIN e LIN 1990.

Para isolar a lignina Kraft pode se utilizar um método de precipitação ácida. O mais desenvolvido é feito em duas etapas (GARCÍA et al., 1984; NORTHEY, 1992). Na primeira, CO₂ gás é borbulhado no licor negro quente a 60 ou 80° C, até um pH de 8-9, recuperando entre 75 e 80% da lignina por filtração, o licor deve ser aquecido para facilitar a filtragem já que a frio, colóides são formados e dificultam a filtragem. O filtrado se concentra por evaporação e se trata com ácido sulfúrico até um pH final de 2-3, recuperando mais um 10% de lignina (GARCÍA et al., 1984).

As ligninas Kraft apresentam menor poli-dispersão que os lignosulfonatos e são solúveis em meio aquoso alcalino (pH>10,5), e nos solventes dioxano, acetona, dimetil formamida e 2-metoxietanol (LIN e LIN, 1990).

Embora quase toda a lignina produzida seja queimada para geração de energia e recuperação de agentes químicos, uma pequena parte é separada por acidificação do licor e depois filtrada e vendida na forma de pó. Este produto insolúvel em água é, em sua totalidade lignina, porém profundamente modificada. Uma grande porcentagem da lignina Kraft comercializada é na forma de sulfometilato que é a sua forma solúvel em água.

Lignosulfonatos dos processos sulfito ácido. Matérias-primas lignocelulósicas são colocadas para reagir com uma mistura de dióxido de enxofre e uma base de sulfito a um pH na faixa de 1-2 e temperaturas de 125-145° C. Os licores residuais contém polímeros de lignina sulfonada (lignosulfonatos), carboidratos, ácidos de açúcares e pequenas quantidades de materiais extrativos e material inorgânico. Aproximadamente um milhão de toneladas por ano de lignosulfonatos; são produzidos e vendidos, derivados desses processos. Uma grande

porcentagem desses produtos tem sido modificada por purificações sucessivas e/ou por reação química.

As propriedades dos lignosulfonatos são afetadas segundo a matéria prima utilizada no processo, madeira de folhosa, madeira de conífera ou planta anual. Os lignosulfonatos de madeiras de folhosas e plantas anuais têm uma massa molar menor que os lignosulfonatos obtidos das madeiras de coníferas. Adicionalmente a presença de materiais não lignina podem ser significativamente diferentes.

Lignosulfonatos de Processos Bi-sulfito. São obtidos dos processos bi-sulfito, onde são utilizadas temperaturas de 150-175° C e pH de 3-5. O material dissolvido no licor contém de 40-50% de lignosulfonatos, o resto é uma mistura de polissacarídeos, carboidratos monoméricos, ácidos glucosídicos, extrativos e uma grande quantidade de compostos inorgânicos. Os lignosulfonatos desses processos não são comumente comercializados.

Lignosulfonatos dos processos Sulfito-neutro semi-químicos. O material lignocelulósico é tratado com sais de bi-sulfito/sulfito a um pH de 6-9, depois são submetidos a um tratamento mecânico com refinadores. O material dissolvido nesses processos contém pouca quantidade de lignosulfonatos menor que 50% e uma grande variedade de carboidratos e produtos de degradação, extrativos e grande quantidade de material inorgânico. Os lignosulfonatos desses processos são comercializados em pequena escala.

Na TABELA 3, apresenta-se a composição típica dos licores vermelhos dos processos sulfito.

TABELA 3 - COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS LICORES VERMELHOS DO PROCESSO SULFITO.

Componente	Composição (% em peso)	
	Madeira de conífera	Madeira de folhosa
Lignosulfonato	55	42
Hexoses	14	5
Pentoses	6	20
Carboidratos não celulósicos	8	11
Ácidos acético e fórmico	4	9

Fonte: LIN e LIN, 1990.

Lignina de explosão com vapor. O material lignocelulósico é desfibrado mediante um tratamento com vapor a alta temperatura e pressão. O material de lignina obtido contém baixo

teor de carboidratos e compostos extraíveis. A lignina insolúvel em água por si mesma tem massa molar reduzida causada pelas reações de hidrólise. Este tipo de sistema é às vezes utilizado se associado aos tratamentos enzimáticos para produzir açúcar para fermentação.

Lignina Organosolv. Este tipo de ligninas é obtido como subproduto dos processos conhecido genericamente como organosolv e que se caracterizam por utilizar como meio deslignificante solventes orgânicos, normalmente associados com água e às vezes um catalisador, ácido ou básico. A volatilidade do solvente utilizado facilita a sua recuperação por destilação do licor negro. Essa simplicidade do sistema de recuperação resulta em menor impacto ambiental, comparado com os processos convencionais. Outras vantagens deste processo são os altos rendimentos em polpa e pouca modificação da lignina recuperada, assim como a maior facilidade de branqueamento da polpa (GOYAL et al. 1992; PAN et al., 1992). Com esses solventes as reações de condensação são reduzidas e se favorece a difusão do licor nos cavacos, além da solubilidade da lignina (LINDER e WEGENER, 1990).

Inúmeros solventes tem sido utilizados como meio de deslignificação: álcoois, ácidos orgânicos, aminas, ésteres, etc. (RODRÍGUEZ et al., 1998). Devem ser destacados o etanol e metanol como agentes de maior potencial, pelo valor e maior facilidade de recuperação; porém o maior problema do uso desses dissolventes é o risco de explosão pela pressão e temperatura elevados nos processos, além da sua inflamabilidade. (KATZEN, 1980; PASZNER et al., 1987).

Os três processos organosolv mais desenvolvidos que têm sido utilizados a nível piloto são: Alcell, Organocell e ASAM. O processo Alcell é um processo auto-catalizado ácido (sem aditivos) que utiliza como solvente etanol em dissolução aquosa de 50% em peso; a temperatura de cozimento varia entre 190° C e 200° C (LORA e AZIZ, 1985; WILLIAMSON, 1987; PETYY, 1989; HARRISON, 1991; LORA et al., 1992). Nessas condições é possível conseguir polpas celulósicas com rendimentos superiores aos processos convencionais e com viscosidades aceitáveis. O solvente é recuperado por destilação do licor negro, podendo ocorrer precipitação da lignina por diluição com água. Outros subprodutos da destilação são o furfural e uma solução rica em carboidratos.

O processo Organocell é o que tem tido maior desenvolvimento. Iniciou-se no ano 1979 com uma pequena planta piloto, onde se verificou a viabilidade do meio de cozimento, que foi incrementado em 1982 (DAHLMANN e SCHROETER, 1990). Na atualidade, esta planta, que tem passado por uma série de vicissitudes, incluída uma explosão, atualmente a planta esta fechada por problemas financeiros. O processo é realizado em duas etapas: na

primeira é utilizada uma solução hidro-alcoólica 50:50, a uma temperatura de 180°C, nesta etapa 20% da lignina é dissolvida, na segunda etapa é um tratamento a 165°C com solução alcoólica 35% em volume, e hidróxido de sódio e antraquinona são adicionados para melhorar a deslignificação (FECKEL e EDEL, 1978; YOUNG, J. 1992). Na fase posterior, este processo evoluiu para uma única etapa similar à segunda. O sistema de recuperação do álcali passou a ser realizado por combustão do resíduo após a recuperação do solvente, e não por eletro-diálise, que implica na precipitação simultânea da lignina.

O processo ASAM é uma variante do processo sulfito alcalino com antraquinona, adicionando 30% em volume de metanol, para melhorar a deslignificação. A temperatura de operação é de 170° C a 180 °C. Apresenta um sistema de recuperação de agentes químicos bastante complexos e muito caro, (KIRCI et al., 1994).

A recuperação da lignina nos processos organosolv alcalinos não é às vezes considerada, devido principalmente à dificuldade que apresenta a sua separação por precipitação. Esta requer, por uma parte, acidificar o licor até valores de pH na faixa de 2, como nos processos convencionais, por outra, eliminar simultaneamente parte do solvente; porém são os processos nos quais as polpas apresentam melhores propriedades de resistência.

Nos processos organosolv ácidos, a precipitação da lignina se consegue pela diluição do licor com água. A diminuição da proporção do solvente orgânico no licor negro reduz consideravelmente a solubilidade da lignina e provoca sua precipitação (SARKANEN, 1990; NI e HU, 1995). A lignina precipitada corresponde à fração de maior massa molar. A recuperação da lignina no processo ácido consta das seguintes etapas segundo SARKANEN, (1980); WILLIAMSON, (1987); PYE e LORA, (1991):

- Precipitação da fração de lignina de maior massa molar por diluição do licor negro e acidificação do sistema com ácido sulfúrico, quando for o caso.
- Separação do precipitado por decantação e espessamento por centrifugação ou filtração.
- Lavagem do sólido com água para reduzir o teor de carboidratos e outros compostos de degradação da madeira.
- Novo espessamento, para eliminar excesso de água.
- Secagem da lignina.

A lignina produzida por o processo Alcell é representativa das características das ligninas obtidas nos meios de cozimento ácido. Apresenta um teor de cinzas singularmente baixo (0,1-0,2 %), devido a que o meio de cozimento estar livre de sais inorgânicos (LORA e AZIZ, 1985). Sua distribuição de massa molar é na faixa de 1.500-4.000 Daltons (SELLER et

al., 1994). É solúvel em solventes orgânicos e em soluções alcalinas (AZIZ et al., 1988; SELLER et al., 1994). A produção de lignina nesses processos se estima que seja de 1 ton por cada 3 ton de polpa produzida. (HARRISON, 1991).

1.3 USOS E APLICAÇÕES DAS LIGNINAS.

As ligninas produzidas industrialmente têm sido utilizadas como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petrolíferos e artesianos, como agente aglomerante ou de flutuação no tratamento de efluentes, aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos, como agente de liberação lenta de nitrogênio no solo, entre outras aplicações. (GARCÍA (1984), NAUCER (2003), SENYO, (1996), SATOSHI et al., (2004), GONÇALVES, (2001)).

Lignina como aglomerante: A lignina, após úmida, apresenta uma textura pegajosa, permitindo que seja utilizada como aglomerante de partículas. Graças a esta propriedade, os licões negros do processo bi-sulfito têm sido utilizados como aditivos de asfalto para ruas e estradas. (GARCÍA et al., 1984)

Lignina como dispersante: As ligninas têm sido utilizadas como dispersantes nas formulações de concreto para baixar significativamente a quantidade de água, resultando um produto mais resistente, de cura mais rápida e menos permeável. Outro uso é como dispersante para tintas (NAUCER et al., 2003).

Lignina como emulsificante: A lignina pode ser utilizada como emulsificante e como estabilizador de emulsões (NORTHEY, 1992). Esta propriedade apresenta especial interesse nas aplicações para asfaltos e tintas. Ligado à esta propriedade está o seu caráter tenso-ativo, na fabricação de detergentes e agentes de flutuação para tratamento de águas e na separação e purificação de metais na mineração (GARCÍA et al., 1984).

Lignina como agente acomplexante: A grande quantidade de grupos funcionais da lignina permite seu uso na fabricação de resinas de troca iônica, e na imobilização de micronutrientes no solo.

Lignina como fertilizante: A natureza orgânica da lignina permite obter, depois de uma primeira etapa de oxidação, material húmico. Esse pode ser transformado posteriormente, por amoniação, em adubo ou fertilizante húmico nitrogenado de lenta liberação, ou combinado com outro tipo de adubo comercial para melhorar a seu desempenho.

Lignina como copolímero de adesivos: Outro usos muito difundido e pesquisado das ligninas é como aditivo para adesivos. Uma estimativa do ano de 1994 indica que só nos Estados Unidos, foram consumidas 1,2 milhão de toneladas de adesivos em uma diversidade de produtos de madeira.

As ligninas são usualmente colocadas a reagir dentro dos pré-polímeros de resina, para continuar o processo de síntese. Existem pesquisas significativas nessa área, onde se tem desenvolvido uma variedade de processos para melhorar a reatividade da lignina e melhorar o desempenho das propriedades das resinas. Alguns desses procedimentos têm sido patenteados, neles é possível substituir até 23% de fenol por lignina nas formulações de resinas fenol-formol, sem perda de propriedade de adesão da resina. Neste processo, a massa molar da lignina foi significativamente reduzida e sua reatividade incrementada, tratando-a com fenóis metilados.

As ligninas podem ser incorporadas em uma grande variedade de adesivos poliméricos, como resinas fórmicas, epóxidos, poli-isocianatos, poli-acrilamidas e pesquisas recentes para poliuretanos, no entanto a maioria das pesquisas esta enfocada as ligninas Kraft ou lignosulfonatos (NIMZ, 1983).

Na TABELA 4, são apresentadas algumas características das ligninas Kraft e Organosolv.

TABELA 4 - COMPARAÇÃO DE ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DAS LIGNINAS KRAFT E ALCELL.

Parâmetro	Organosolv		Kraft
	Crua	Purificada	
Mw (Da)	2.227	2.030	2.479
Mn (Da)	906	925	523
Mw/Mn	2,46	2,19	4,32
OCH ₃ (%)	22,04	-	13,70
OH _{fenólicos} (%)	0,60-0,65	-	0,57-0,62
OH _{alifáticos} (%)	0,55-0,60	-	2,50-2,55
H _{aromáticos} ⁽¹⁾	1,90-1,92	-	2,50-2,25
H _{Alifáticos} ⁽¹⁾	3,60-3,70	-	4,25-4,30
H _{Hidroxilas} ⁽¹⁾	1,15-1,25	-	1,35-1,40

(1) Mol por unidade de fenil-propano (C₉). Fonte: COOK e SELLS, 1989.

2. POLIURETANOS.

Os poliuretanos (PU's) foram desenvolvidos por Oto Bayer, em 1937, desde então são um dos polímeros melhor sucedidos com um mercado que movimenta bilhões de dólares no mundo todo. São produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioli e outros reagentes aditivos, catalisadores, extensores de cadeia, agentes de cura, etc. (MAÎTRE e PERDIX, 2004). Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos. Os compostos hidroxilados podem variar quanto à massa molar, natureza química e funcionalidade. Os polióis podem ser poliésteres, poliéteres, ou possuir estrutura hidrocarbônica. Esta variedade de produtos possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, e fazem com que os PU's ocupem posição de destaque no mercado mundial dos polímeros sintéticos de alto desempenho.

2.1 MERCADO MUNDIAL DOS PU'S.

O mercado mundial para poliuretanos iniciou nos anos 1930, e em 2002 foi atingido um consumo mundial da ordem de 10 milhões de toneladas, e de 11,6 no ano de 2006. Na TABELA 5 é apresentada a tendência de mercado mundial por regiões econômicas.

TABELA 5 - DEMANDA MUNDIAL DE POLIURETANOS POR REGIÃO (1000 t)

Região	1998	2002	2006
NAFTA	2.350	2.855	3.265
América do Sul	449	405	450
Oriente	706	680	710
Japão	535	520	535
China	813	1.802	2.409
Europa Ocidental	2.620	3.017	3.277
Europa Oriental	315	400	487
Outros	415	485	520
TOTAL	8.203	10.164	11.654

Fonte: ABIQUIM, 2004

Atualmente, os PU's ocupam a sexta posição, com cerca a 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Os maiores centros consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático. O crescimento global está sendo dirigido em grande parte pelas economias asiáticas.

É possível obter uma infinidade de produtos com as mais diversas características, pela combinação de diferentes tipos de isocianatos, polióis e aditivos. Centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado. Na área de espumas flexíveis os PU's se popularizaram nos segmentos dos colchões, estofados e assentos

automotivos; os semi-rígidos na indústria automotiva na forma de descansa-braços, painéis, pára-choques, etc.; os micro-celulares em calçados; e os rígidos no isolamento térmico de geladeiras, freezer e caminhões frigoríficos; na construção civil em painéis divisórios, etc. Além destes, temos os PU's sólidos usados como elastômeros, tintas e revestimentos, adesivos e ligantes, fibras, selantes e impermeabilizantes, encapsulamento de fios elétricos, etc. Os PU's nas formas de espumas flexíveis, rígidas, revestimentos, elastômeros, fibras, etc. representam aproximadamente 20 kg do material usado nos carros. Os consumos percentuais aproximados, em 2000, nos diferentes segmentos industriais são mostrados na FIGURA 4.

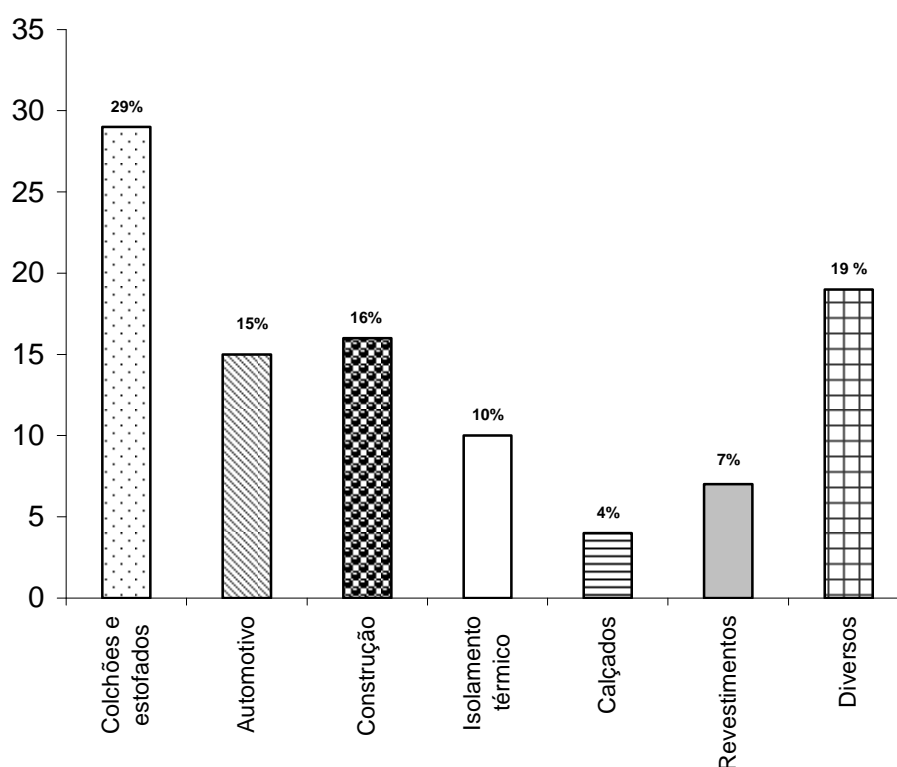


FIGURA 4 - CONSUMO MUNDIAL DE POLIURETANOS POR SEGMENTO.

Fonte: ABIQUIM 2004

Analisando o mercado dos PU's pelo tipo de produto final, é interessante notar que embora colchões e estofamentos representem juntos os maiores mercados atuais, mas outros mercados estão experimentando uma maior taxa de crescimento. Especialmente a produção de espumas rígidas usadas para construção, e em menor grau os adesivos, segundo a TABELA 6.

TABELA 6 - MERCADO MUNDIAL DE PU (%) EM 2001 E PROJEÇÃO PARA 2010.

Produto/Aplicação	2001	2010
Colchões e Estofamentos	32	26
Calçados	6	6
Elastômeros	6	7
Espumas moldadas	15	17
Revestimentos, Adesivos e Selantes	18	19
Construção	17	24
Equipamentos (isolamento térmico)	6	5

Fonte: ABIQUIM, 2004.

2.2. MERCADO NA AMÉRICA LATINA.

O mercado latino americano cresceu de 240 mil toneladas nos anos 90, para um consumo atual estimado em 600 mil toneladas anuais, representando cerca de 6% do mercado mundial. É prevista uma taxa de crescimento de 4% ao ano, com um consumo de cerca de 720 mil toneladas para 2008 segundo dados da ABIQUIM, mostrados na TABELA 7. Uma das variáveis que tem ajudado a impulsionar o crescimento do mercado é a substituição de outros materiais pelos PU's, como por exemplo, seu elevado nível de utilização nos automóveis, refrigeradores, adesivos e na construção.

TABELA 7 - PRODUÇÃO DE PU'S NA AMÉRICA LATINA 1998-2008 (1.000 T).

PAÍS	1998	2003	2008
Argentina	55	34	36
Brasil	283	292	367
México	131	156	191
Outros Países	109	110	129
Total	579	591	723

Fonte: ABIQUIM 2004.

Na América Latina, a aplicação das espumas flexíveis de PU em colchões e estofamentos é de 57% da demanda total, enquanto as aplicações automotivas correspondem aos 10%. As espumas rígidas mobilizam uma parcela aproximadamente a 16% e são usadas principalmente como isolamento térmico (12%) e na construção (4%). No caso dos PU's sólidos, como adesivos e selantes têm uma participação de 4% do mercado, entanto que elastômeros e solados para calçados têm uma participação de 7%; enquanto que as tintas e revestimentos são responsáveis por 6% do mercado. Os novos desenvolvimentos em adesivos, revestimentos, elastômeros, selantes e solados farão certamente aumentar significativamente o volume de PU comercializados.

No ano 2003, o mercado latino americano de tintas e revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros/solados, apresentaram uma modesta demanda de aproximadamente 107 mil toneladas de PU, se comparadas com os 2,3 milhões de toneladas no mundo todo, porém, com grande perspectiva de crescimento. As tintas e revestimentos representam 30%, os adesivos 16%, os selantes 6% e os elastômeros/calçados 46% do total de matérias poliuretânicas empregados. O Brasil com 61 mil toneladas (56%) e o México com 32 mil (30%) são os maiores consumidores da América Latina (Memória ABIQUIM, 2004).

2.3.- ISOCIANATOS.

A manufatura dos PU's começou com uma genialidade empírica dos químicos. Todavia ainda se têm muitas evidências de caráter empírico nos fundamentos da química dos PU's. Observando-se da estrutura eletrônica do grupo isocianato, há indicação que são possíveis as estruturas de ressonância mostradas na FIGURA 5; a densidade de elétrons é menor no átomo de carbono, intermediária no nitrogênio e maior no oxigênio, isto faz que sejam altamente reativos. Nos PU's a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono com leve carga positiva, e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio. Grupos receptores de elétrons, ligados ao agrupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estérico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo, provocam diminuição na reatividade.

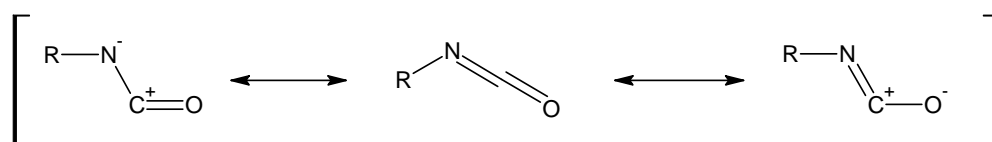


FIGURA 5. ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DO GRUPO ISOCIANATO.

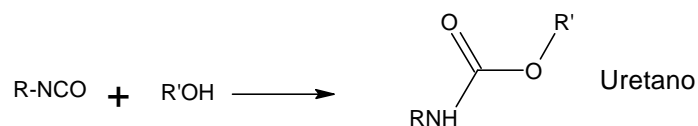
2.3.1 Reações dos agrupamentos isocianato.

Na tecnologia dos PU's existem cinco reações principais dos isocianatos os quais podem produzir compostos de diferente natureza.

2.3.1.1 Reações dos isocianatos com álcoois.

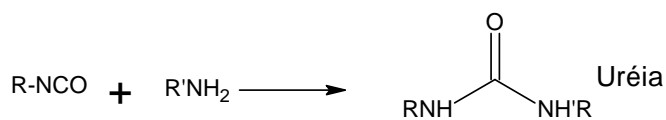
A reação dos isocianatos com álcoois é uma reação de velocidade moderada, sendo normalmente catalisada por bases, principalmente as aminas terciárias e por compostos organo-metálicos. A reação é exotérmica liberando 24kcal/mol por grupo uretano formado. A

estrutura dos compostos influencia a reatividade e as hidroxilas primárias, secundárias e terciárias têm reatividades decrescentes devido ao efeito estérico dos grupos metílicos vizinhos.



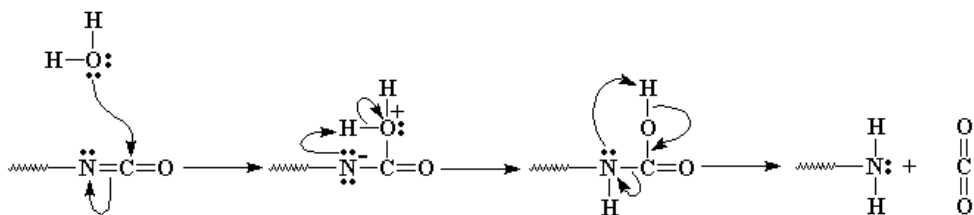
2.3.1.2 Reações dos isocianatos com aminas.

As reações neste caso são muito rápidas já que estas, apresentam uma basicidade maior não sendo necessário o uso de catalisador. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aromáticas. As aminas aromáticas serão tanto menos reativas quanto maior a eletro-negatividade dos substituintes na posição orto; da mesma forma que no caso dos isocianatos retardam fortemente a velocidade de reação. O resultado dessas reações são as uréias.



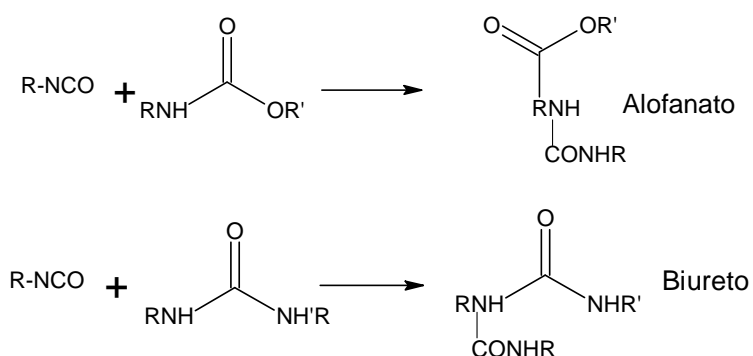
2.3.1.3 Reações dos isocianatos com água.

A reação dos isocianatos com a água resulta na formação de uréia e gás carbônico. Esta reação é de extrema importância na fabricação de espumas de PU. A reação é exotérmica e desprende aproximadamente 47kcal/mol de água. A velocidade de reação é comparável à velocidade da reação com os álcoois primários, porem muito menor do que com as aminas, esta reação e utilizada para geração de espumas ou poliuretanos com ligações cruzadas.



2.3.1.4 Reações com uréias e uretanos.

Os hidrogênios dos grupos uretano e uréia podem reagir com excesso de NCO formando ligações cruzadas tipo alofanato e biureto. Estas reações são reversíveis e ocorrem em temperaturas superiores a 110°C, sendo classificadas como lenta e muito lenta, respectivamente.



2.3.1.5 Reações de condensação.

Os isocianatos também podem reagir entre si formando dímeros, trímeros, polímeros, carbo-di-imidas e uretano-imidas, cujas estruturas são mostradas na FIGURA 6. A dimerização do isocianato para formar uretidinadoinas deve ser conduzida em temperaturas baixas devido à sua instabilidade térmica, o que explica porque a dimerização dos isocianatos é limitada aos mais reativos, como os isocianatos aromáticos LU, et al (2002). A trimerização dos isocianatos é de grande importância comercial, principalmente a do MDI para formar poli-isocianuratos muito utilizados nas espumas rígidas. A formação de carbodiiminas é também de grande importância técnica na modificação do 4,4'-difenílmetano diisocianato (MDI) puro, para formar uma mistura líquida com ponto de fusão inferior a 20°C; (SUPTIDO et al., 2007).

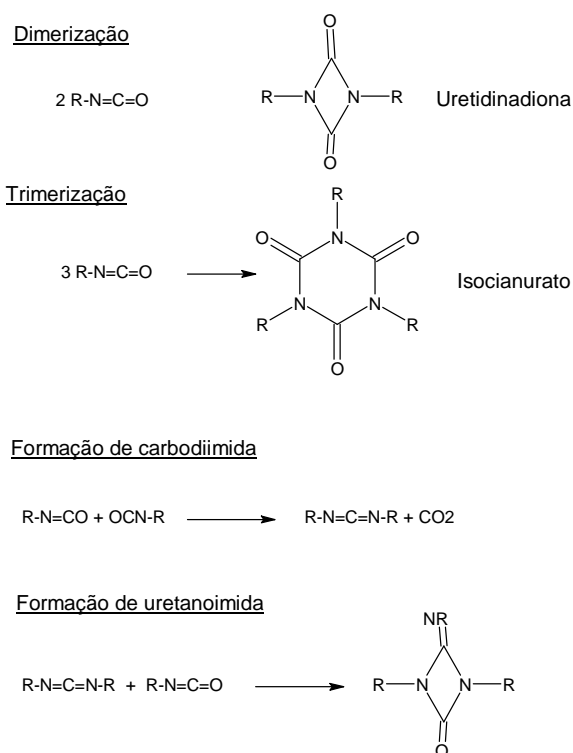


FIGURA 6 - REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO DOS ISOCIANATOS

2.3.2. Di-isocianato Tolueno (TDI).

O diisocianato tolueno é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2-5 e 2-6 nas proporções 80/20 (TDI 80/20), 65/35 (TDI 65/35), ou puro (TDI 100). O TDI é um isocianato com funcionalidade igual a dois ($f=2$) e apresenta maior reatividade do grupamento NCO localizado na posição quatro do anel aromático em relação aos grupamentos NCO nas posições dois e seis.

O processo de fabricação do TDI consiste em sua primeira etapa na nitração do tolueno, com mistura sulfo-nítrica, se obtendo a mistura dos isômeros orto, meta e para-nitro-toluenos. A separação dos isômeros é feita industrialmente por destilação fracionada. Se somente o para-nitro-tolueno é utilizado na segunda etapa da nitração, o produto obtido é o 2,4 di-nitro-tolueno, sendo esta, a rota para obter o TDI-100. A nitração do orto-nitro-tolueno, leva a obtenção de 65% do 2,4 e 35% do 2,6 di-nitro-tolueno (processo TDI 65/35). Se a mistura original é nitrada diretamente ou após remoção do meta-nitro-tolueno, obtêm-se a mistura dos 2,4 e 2,6 di-nitro-tolueno na proporção 80:20 (processo TDI 80/20). Os di-nitro-toluenos (DNT's) são hidrogenados a tolueno-diaminas (TDA's) correspondentes, estas são postas a reagir com fosgênio (COCl_2) dando origem aos TDI's (KIRK e OTHMER, 1984). As reações químicas envolvidas no processo de obtenção do TDI são mostradas na FIGURA 7.

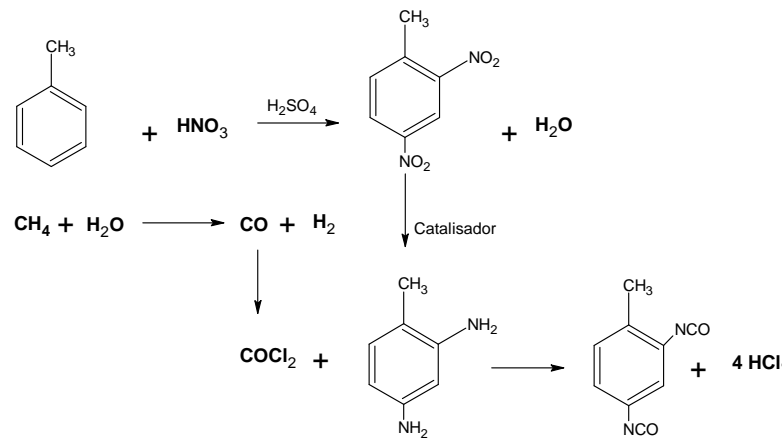


FIGURA 7 - REAÇÕES DE OBTENÇÃO DO TDI.

2.4.- POLIÓIS.

Uma grande variedade de polióis é utilizada na fabricação dos PU's. Os polióis poliésteres são os mais utilizados. São obtidos pela polimerização dos óxidos do propileno, etileno e butileno. Os mais comuns são derivados do poli(óxido de propileno)glicol e copolímeros do poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's e PEG's). Outros polióis poliésteres como o poli(óxido de tetra-metileno)glicol, são utilizados em espumas flexíveis de alta resiliência. Além desses, temos os polióis poliésteres, que são utilizados em aplicações de alto desempenho, óleo de mamona, polibutadieno líquido hidroxilado, policaprolactonas, etc.

2.4.1 Polietileno Glicóis (PEG's).

Os poli-etilenoglicóis (PEG's) superiores ao trietilenoglicóis, com pesos moleculares de 200-6.000, têm uma textura que abrange líquidos incolores até sólidos de aspecto graxo. Os que apresentam massa molar superior a 1.000 são comercializados com o nome comercial de Carbowax. Embora, tem se preparado muitos PEG's puros, os compostos que se conseguem no mercado são misturas de vários polímeros de óxido de etileno. Os polietilenoglicóis são obtidos pela condensação de óxido de etileno, segundo a reação mostrada na FIGURA 8, onde se pode observar a formação de água por catalise com uma base.

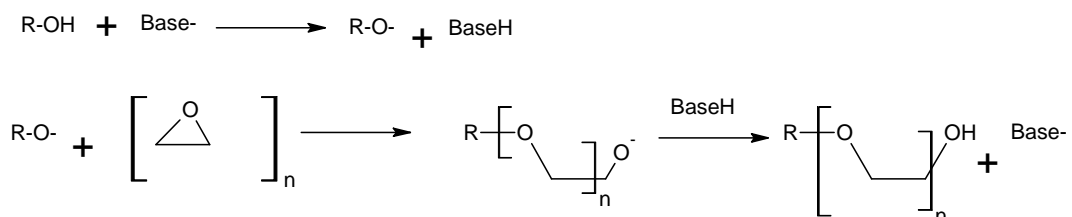


FIGURA 8 - ETAPAS DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO PEG.

Os PEG's apresentam distribuição estreita de massa molar devido ao seu processo aniônico de obtenção. A funcionalidade dos compostos hidroxilados e aminados, utilizados como iniciadores (TABELAS 9 e 10), corresponde à funcionalidade do polioli poliéter resultante. Os dióis com Mn entre 400 e 4000, com teor de OH de 265 a 28mg de KOH/g são normalmente utilizados na fabricação de elastômeros, em quanto que os trifuncionais, com massa molar entre 3000 e 6000, número de hidroxilas de 56 a 28mg de KOH/g utilizados na fabricação de espumas flexíveis, e deles os de maior massa molar usados para produção de espumas de alta resiliência (HR). Os polióis polifuncionais, com massa molar menor do que 1000; número de hidroxilas elevado (300 a 800) e viscosidade, em alguns casos, elevada (até 17.000cP a 25°C) dão origem a poliuretanos com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas. Alguns exemplos de polióis poliéteres a base de óxidos de propileno e etileno, usados em diferentes aplicações, são mostrados na TABELA 8.

TABELA 8 - PROPRIEDADES TÍPICAS DE POLIÓIS POLIÉTERES


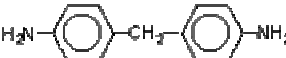
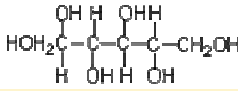
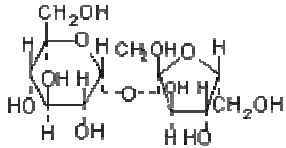
APLICAÇÃO	CASE ¹	ESPUMAS FLEXÍVEIS			ESPUMAS RÍGIDAS	
		CONVENCIONAL	CONVENCIONAL	HR		
Composição	propileno glicol + óxido de propileno	glicerina + óxidos de propileno e etileno	amina + óxido de propileno e etileno	trimetilolpropano + óxidos de propileno e etileno	trimetilolpropano + óxido de propileno	sacarose + óxido de propileno
Massa molar	2000 ± 100	3000 ± 200	3750 ± 200	4800 ± 300	440 ± 35	860 ± 60
OH (mg KOH/g)	56 ± 3	56 ± 3	60 ± 3	35 ± 2	380 ± 25	380 ± 25
Teor de OH (meq/g)	1,0	1,0	1,1	0,6	6,8	6,9
Funcionalidade média²	2,0	3,0	4,0	3,0	3,0	5,8
Insaturação (meq/g)	< 0,04	0,04	< 0,04	< 0,05	< 0,005	< 0,005
Viscosidade a 25°C (mPa.s)	250 – 350	450 – 550	580 – 720	750 – 900	600 - 700	11000 – 15000
Temp. de amolecimento (°C)	- 36	- 31	- 35	- 38	- 22	- 2
pH	6,5 – 8,0	6,5 – 8,0	8,6 – 9,6	6,5 – 8,0	6,0 – 7,5	6,5 – 8,0
Densidade, 25°C (g/cm)	1,00	1,01	1,00	1,02	1,03	1,1

1 – cobertura (revestimentos), adesivos, selantes e elastômeros, 2 – funcionalidade média = Mn x teor de OH (meq/g) / 1000.

Fonte: VILAR; 2004

Normalmente dióis como o etilenoglicol e o propilenoglicol são usados como iniciadores na fabricação de polioxipropilenos dióis; trióis como a glicerina e trimetilol propano são a base da obtenção de poliéteres trióis; produtos de maior funcionalidade como o sorbitol e a sacarose na produção de polióis poliéteres polifuncionais (TABELA 9).

TABELA 9 - INICIADORES PARA POLIÓIS POLIÉTERES

INICIADOR	ESTRUTURA QUÍMICA	FUNCIONALIDADE
Água	HOH	Dois
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	Dois
1,2-propanodiol	HOCH ₂ CH(CH ₃)OH	Dois
Glicerina	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Três
Trimetilol propano	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Três
Trietanol amina	N-(CH ₂ -CH ₂ OH) ₃	Três
Pentaeritritol	C-(CH ₂ OH) ₄	Quatro
Etileno diamina	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	Quatro
2,4 tolueno diamina (ou 2,6)		Quatro
4'.4'-diamino difetilmetano		Quatro
Dietilenotriamina	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	Cinco
Sorbitol		Seis
Sacarose		Oito

Aminas primárias também podem ser utilizadas como iniciadores da reação de obtenção de polióis poliéteres. Devido a sua grande nucleofilicidade, em relação às hidroxilas, é dispensável o uso de catalisador (KOH). A adição de KOH pode ser necessária para o prosseguimento da polimerização. Etileno di-amina e tolueno di-amina são exemplos de iniciadores, que conduzem à obtenção de polióis poliéteres de funcionalidade igual a quatro. A maior basicidade destes polióis os torna mais reativos com os grupamentos isocianatos. (KIRK e OTHEMR, 1984).

2.4.2 Poli-butadienos líquidos hidroxilados (PBLH's).

Diversos polióis com estrutura hidrocarbônica são encontrados atualmente no mercado. A principal vantagem destes polióis é a alta resistência à hidrólise, ácidos e bases, dos PU's com eles preparados. Os PU's feitos com polióis com estrutura hidrocarbônica saturada têm elevada resistência à temperatura e são usados em encapsulamento de componentes eletrônicos na indústria automotiva. Dentre os diversos polióis com estrutura hidrocarbônica se pode citar o polibutadieno líquido com terminação hidroxílica (PBLH). O

PBLH é obtido pela polimerização do butadieno, iniciada pelo peróxido de hidrogênio, utilizando um álcool como diluente (FIGURA 9).

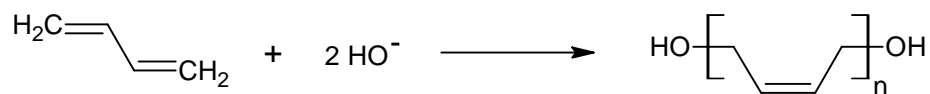


FIGURA 9. REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO PBLH.

Devido ao processo de fabricação, por mecanismo de radicais livres, o PBLH possui ramificações na cadeia polimérica, sendo a sua funcionalidade levemente superior a dois ($2,1 < f < 2,3$). A hidrofobicidade do PBLH confere ao PU excepcional resistência à hidrólise. Sua microestrutura possui 60% de in-saturações 1,4-trans, 20% de 1,4-cis e 20 % de 1,2-vinil (FIGURA 10), que possibilitam vulcanização e modificações químicas.

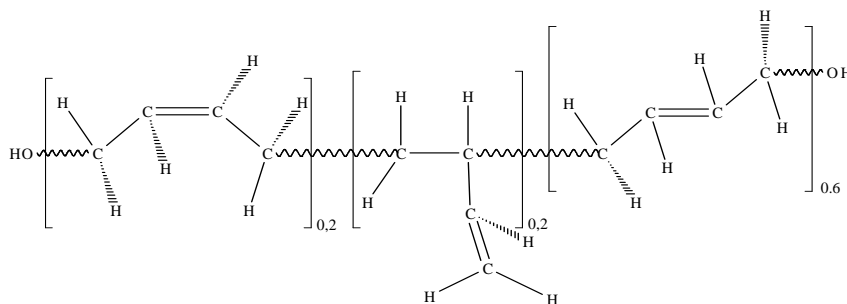


FIGURA 10 - MICROESTRUTURA DO PBLH.

2.4.3 Correlação entre estrutura de um poliuretano e suas propriedades.

A estrutura molecular dos PU's pode criar desde polímeros rígidos reticulados, até elastômeros de cadeias lineares e flexíveis. As espumas flexíveis e os elastômeros têm estruturas segmentadas constituídas por longas cadeias flexíveis (provenientes dos polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano e poli-uréia. Suas características dependem grandemente das ligações hidrogênio entre grupos polares da cadeia polimérica, principalmente entre os grupos N-H e as carbonilas dos grupamentos uréia e uretano. Os segmentos rígidos dos PU's flexíveis, especialmente os de poliuréia, formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar em domínios.

Os PU's rígidos, por outro lado, têm um alto teor de ligações cruzadas e não apresentam estruturas segmentadas, presentes nos flexíveis.

2.4.3.1 Poliuretanos segmentados.

Os PU's segmentados são formados pela reação de um polioliol, um diisocianato e um extensor de cadeia que pode ser glicol, diamina ou água. Estes PU's representam uma classe de produtos, caracterizados por sua estrutura segmentada (blocos poliméricos) constituída de duas ou mais fases poliméricas distintas. Esta estrutura segmentada é a responsável pelas excelentes propriedades nestes polímeros.

2.4.3.1.1 Segmentos rígidos e flexíveis.

Um PU preparado com polioliol linear de cadeia longa apresenta uma estrutura representada similar à representada na FIGURA 11. Os segmentos flexíveis apresentam-se normalmente enovelados e alternam-se como as estruturas dos segmentos rígidos.

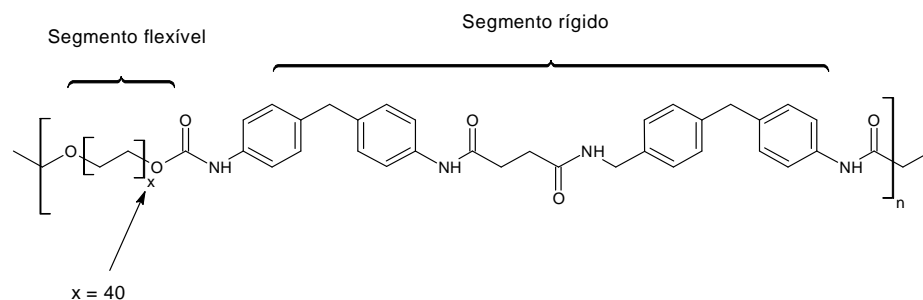
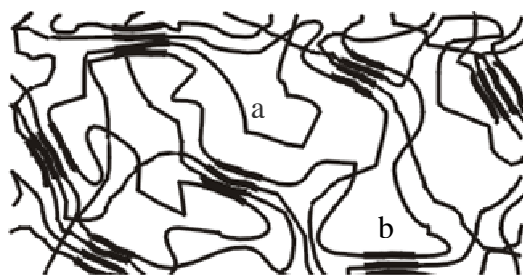


FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO DA CADEIA DE UM POLIURETANO SEGMENTADO.

Nos PU's os segmentos flexíveis geralmente são incompatíveis com os segmentos rígidos e polares. Como consequência desta incompatibilidade ocorre uma separação de fases (segregação) sendo formadas microfases unidas por ligações covalentes. Esta segregação das fases será maior, quanto menor for a polaridade dos segmentos flexíveis. Assim a segregação será maior nos PU's de hidrocarbonetos, seguida dos pólióis poliéter e menor nos pólióis poliéster. A matriz polimérica consiste de segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas, exemplos de como isso acontece é mostrado na FIGURA 12.



a) Segmentos flexíveis, b) segmentos rígidos.

FIGURA 12 - ESQUEMA DAS ESTRUTURAS DE DOMÍNIOS NOS PU'S.

2.4.3.2 Morfologia dos domínios rígidos.

Dependendo da natureza e tamanhos dos segmentos rígidos e do grau de segregação, são formadas zonas tridimensionais, arranjadas especialmente e predominantemente paracristalinas, e no caso de resfriamento bastante lento e de comprimento suficiente dos segmentos rígidos podem ser formados mono-cristalitos, um exemplo de este tipo de estrutura é mostrado na FIGURA 13. As ligações secundárias dependem da proximidade e do arranjo especial entre os segmentos rígidos, e são principalmente ligações de hidrogênio entre os grupos uretânicos adjacentes. Outra interação importante é a existente entre os elétrons π dos anéis aromáticos dos isocianatos.

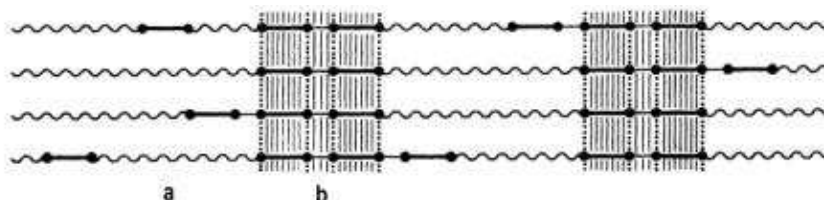


FIGURA 13 - DOMÍNIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE OS SEGMENTOS RÍGIDOS.

As interações entre as cadeias, principalmente as ligações hidrogênio entre os segmentos rígidos contribuem para as elevadas propriedades dos PU's. As propriedades termo-mecânicas dos PU's lineares segmentados são diferentes das apresentadas pelos produtos com ligações cruzadas. Com a aplicação de forças mecânicas, podem ocorrer mudanças na orientação e mobilidade das estruturas dentro dos domínios dos segmentos rígidos dependendo da temperatura. Neste processo as ligações de hidrogênio originais são rompidas e outras, energeticamente mais favoráveis, são formadas, isto pode ser entendido quando se observa a FIGURA 14. Este efeito contribui para o aumento da tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e deformações permanentes.

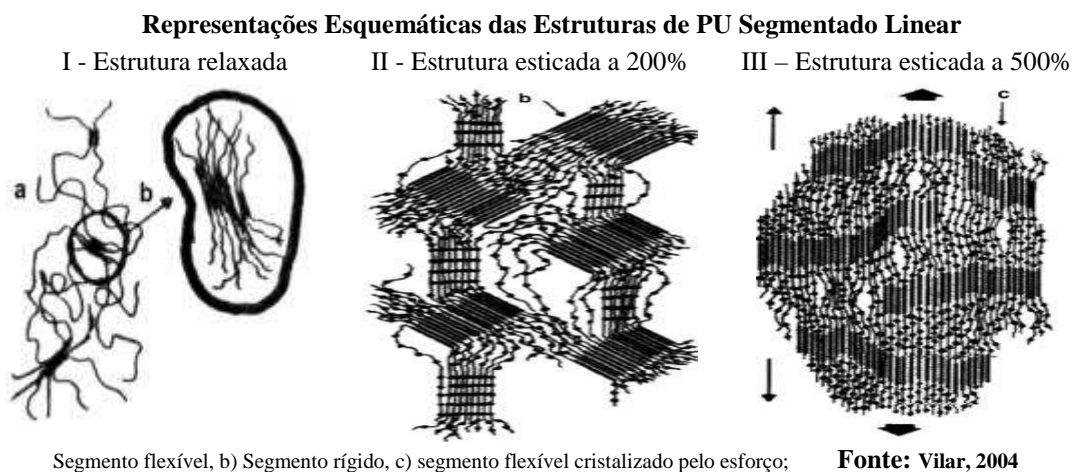


FIGURA 14 - EFEITO DA TENSÃO APLICADA NA ESTRUTURA DO POLIURETANO SEGMENTADO.

2.4.3.3 Efeito dos segmentos flexíveis.

A mobilidade das cadeias macromoleculares depende grandemente da natureza química e do tamanho dos segmentos flexíveis. Os segmentos flexíveis controlam as propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas, bem como o comportamento químico do PU, como a resistência a solventes, água, ácidos, bases e intempéries. Para a obtenção de boas propriedades elastoméricas, especialmente resistência ao impacto, o segmento flexível deve ser amorfo e possuir uma temperatura de transição vítrea suficientemente baixa. O aumento do comprimento das cadeias dos segmentos flexíveis e o decréscimo do teor de segmentos rígidos, bem como a linearidade das cadeias do PU, favorecem a cristalização da fase flexível.

2.4.3.4 Estrutura molecular.

O comportamento visco-elástico dos elastômeros poliuretânicos lineares segmentados, foi investigado com o auxílio de experimentos módulo/temperatura. Foram encontradas propriedades similares às observadas em elastômeros em bloco, como o copolímero em bloco butadieno/estireno, tais como, um platô extenso na região de alto módulo. A ausência de pontes de hidrogênio no elastômero de hidrocarboneto, leva à conclusão de que não são somente as ligações hidrogênio as únicas responsáveis pelas propriedades observadas nos elastômeros de PU. Nos dois sistemas interações físicas reforçam a estrutura até a temperatura de fusão dos blocos de alto módulo, ser alcançada. Pela solvatação seletiva, de PU's aromáticos e de segmentos poliéster, com diferentes solventes, foi possível demonstrar que uma associação dos segmentos rígidos no estado sólido é um pré-requisito para a existência de uma temperatura de transição elevada, (VILAR, 2004).

Conforme mencionado anteriormente, nos elastômeros segmentados de PU são formadas pontes de hidrogênio entre os hidrogênios ativos dos nitrogênios uretânicos e as carbonilas uretânicas e ainda, com as carbonilas dos polióis poliésteres, ou com os oxigênios dos polióis poliésteres. Investigações das absorções no infravermelho, relativas ao estiramento das ligações N-H, indicam que mais de 90% dos hidrogênios dos grupos N-H, formam pontes de hidrogênio. Por outro lado, um estudo, relativo aos grupos carbonila uretânicos, mostra que somente cerca de 60% destes grupos estão ligados ou associados. Pode-se então concluir que, uma parcela substancial das ligações hidrogênio ocorre entre os grupos uretânicos e os blocos flexíveis dos macroglicóis.

Modificações drásticas nas propriedades dos PU's podem ser introduzidas variando-se o teor de ligações cruzadas. Estas ligações se formam pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupamentos uréia e uretano, formando ligações cruzadas biureto e alofanato. Pode-se também, formar ligações cruzadas com a utilização de álcoois ou animas, tri ou polifuncionais. Quando um PU linear segmentado é reticulado os efeitos das ligações cruzadas predominam sobre os efeitos oriundos da segregação de fases. Polímeros preparados com reagentes polifuncionais, possuindo ligações cruzadas em sua estrutura macromolecular, têm menor tendência a formar domínios com áreas reticuladas fisicamente, pois suas cadeias têm menor mobilidade do que as dos PU's lineares. Em condições extremas, a segregação dos domínios rígidos pode não ocorrer devido ao fato de que as cadeias poliméricas já estão fixadas espacialmente e, mesmo o tratamento térmico não resulta em melhora nas propriedades físicas do PU.

2.5. POLIURETANOS ADESIVOS.

Os PU's foram introduzidos como adesivos há aproximadamente 50 anos, e são usados em setores como: construção, embalagens, aparelhos, livros, calçados, móveis, medicina, além de montagens diversas nas indústrias de eletro-eletrônicos, aeroespacial, automotivo, abrasivos, têxteis e outras. Os PU's podem se unir a maioria dos materiais e são utilizados na substituição de parafusos, rebites e pregos, e diversos tipos de solda, pois produzem juntas de alta resistência. No processo de adesão é preferível que as superfícies a colar estejam secas antes de aplicar o adesivo.

A tecnologia dos adesivos pode ser classificada pelo modo de aplicação (como extrusão, aplicação com rolo, pincel, etc.), tipo de química, ou uso final do adesivo. Do ponto de vista ambiental, podemos dividi-los em com e sem solvente, que não possuem compostos orgânicos voláteis (VCO). Legislações reduzem o uso de VCO,s, e têm impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de adesivos sem solvente e podem ser do tipo: líquidos com

100% de sólidos; a base de água; ou termo-fundíveis (hot melt). Todavia, é difícil em setores, como a indústria de calçados, substituir os TPU's por produtos alternativos, devido à existência de parâmetros, que são influenciados pelas interações dos TPU's e os sistemas com solvente, ao nível de aplicação, (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2007).

2.5.1. Química e físico-química dos Poliuretanos.

De forma geral, os líquidos somente molham a superfície dos sólidos que tenham maior energia superficial, ou seja, a tensão superficial do adesivo líquido deve ser menor que a energia livre superficial do sólido. Assim materiais inertes, tendo baixa energia superficial, como o poli-terta-fluoretileno (teflon), polisiloxanos, polietileno, e afins, necessitam de modificação da superfície por: chama; daguerreotipação, luz UV; descarga de arco voltaico; ou abrasão; antes de serem molhados pelos poliuretanos adesivos contendo grupos isocianatos livres. Em sua maioria, as demais superfícies podem ser molhadas pelos adesivos de PU.

Os adesivos de PU polimerizam para formar ligações resistentes, sem a necessidade de altas temperaturas. As elevadas forças de ligação interfacial, obtidas, são derivadas, não somente das forças físicas resultantes do contato íntimo, mas também da habilidade do adesivo de PU, de formar ligações hidrogênio, ou ligações covalentes, com diferentes substratos. Tais ligações têm excelente durabilidade como os polióis-poliéter e polibutadieno líquido. A principal razão da alta resistência à umidade da ligação uretânica com superfícies metálicas é atribuída à habilidade dos isocianatos de reagir com uma camada uni-molecular de água, presente na superfície de metais como alumínio e aço, anteriormente limpos por processos padrões como lavagem.

2.5.2. Adesivos líquidos 100% sólidos.

O termo líquido ou 100% sólidos se refere aos adesivos que contenham essencialmente 100% do componente adesivo, e que podem ser aplicados ou usados na temperatura ambiente, ou ligeiramente superior, Os principais adesivos 100% sólidos são os PU's as resinas epóxi, os cianoacrilatos, silicones, poli-sulfetos e resinas uréia formaldeído. Os de PU's substituem: adesivos fenólicos, de poli-sulfeto ou neoprene nos setores automotivo e construção; grampos metálicos e compósitos plásticos em muitas aplicações; e são usados em embalagens, na laminação de filme com filme, que são mercados no qual a legislação ambiental tem promovido o uso dos sistemas sem solvente.

Os adesivos líquidos de PU com 100% de sólidos oferecem vantagens sobre os com solvente que incluem a eliminação do túnel de secagem para remoção do solvente, o rápido processamento, e possui adesão e resistência similar. Eles apresentam excelentes propriedades de adesão (devido à natureza polar), excelente resistência química (quando reticulados), flexibilidade, desempenho bom em baixas temperaturas, e podem ser curados lenta ou rapidamente (VILAR, 2004). Algumas das desvantagens são: a limitada estabilidade térmica, manuseio, alto custo e limitada estabilidade a hidrólise nos feitos com poliálcool-poliéster. Os sistemas mono-componente curados com a umidade do ar, são facilmente aplicados e não necessitam de mistura prévia, todavia, são dependentes da umidade relativa local e têm curto prazo de estocagem. Os sistemas bi-componente possuem cura rápida, na temperatura ambiente e são mais baratos, porém apresentam cura incompleta se os dois componentes não forem misturados adequadamente. Os métodos de aplicação incluem spray, extrusão e cobertura com rolo ou pincel.

2.5.3. Adesivos de Poliuretano bi-componente.

Os sistemas líquidos de adesivos de dois componentes, com 100% de sólidos, com baixo teor de isocianato livre ($< 0,1\%$), foram desenvolvidos, para minimizar problemas de migração e exposição dos trabalhadores aos isocianatos. Eles são baseados em pré-polímeros, normalmente de MDI, de um poliálcool poliéster, poliéter, polibutadieno líquido hidroxilado, etc.

2.5.4. Adesivos de Poliuretano mono-componente.

Os adesivos de um componente consistem de um pré-polímero que cura só pela reação com a umidade do ar. Neles, o excesso de poli-isocianato, a natureza e a funcionalidade das matérias-primas, devem ser balanceados de forma que essas ligações resultantes tenham força, resistência e elasticidade satisfatórias, e que a estabilidade do adesivo seja preservada durante a estocagem. Estes adesivos normalmente necessitam de pelo menos 40% de umidade relativa do ar para que se processe a cura. Os adesivos mono-componente curados com a umidade do ar são usados nas indústrias de construção e transporte, para unir materiais porosos como a madeira, que contenham certa umidade, a outros substratos como metais ou plásticos, espumas rígidas com células fechadas, PVC, poliestireno ou painéis de PU. As principais áreas de aplicação são na manufatura automática ou manual de divisórias, portas, painéis sanduíche para isolamento de frigoríficos, caminhões, etc.

Os sistemas de colagem direta de vidro automotivo têm impacto positivo no conforto durante as viagens. Os adesivos selantes elásticos reduzem as frequências naturais e as vibrações em carrocerias de veículos. Nas janelas laterais de trens produzem uma enorme redução de vibrações e ruídos. Na construção civil, os adesivos selantes mono-componentes de PU, curados com a umidade do ar, na temperatura ambiente, são aplicados em: juntas com movimentos severos, em metais, vidro, cerâmica, madeira, plásticos, concretos e alvenaria.

2.5.5 Adesivos termofundíveis (Hot melt).

Os adesivos termo-fundíveis (hot melt) representam uma classe de adesivos sem solvente com grande crescimento, em termos de consumo. Na sua forma básica, eles são matérias termoplásticas com 100% de sólidos processados pelo simples aquecimento do polímero ou mistura polimérica, acima do ponto de amolecimento e possuindo viscosidade compatível com o tipo de aplicação, seguindo-se do resfriamento ou “cura”. Os adesivos termos-fundíveis foram introduzidos no mercado há trinta anos, como sistemas à base de copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA). Antes dos sistemas a base de EVA, os sistemas termofundíveis eram geralmente usados como revestimentos selantes fundíveis e eram constituídos principalmente de polietileno (PE) e acetato de polivinila (PVA), algumas vezes formulados com plastificantes e cargas. Atualmente, os sistemas termo-fundíveis são polímeros sólidos diluídos com vários outros componentes para completar o promover a fusibilidade. Eles são formulados com polímeros de alto peso molecular e resinas de baixo peso molecular, para a obtenção das propriedades desejadas. Uma grande diversidade de polímeros é utilizada como os: co-polímeros etileno/acetato de vinila, poliolefinas, co-polímeros de estireno, poliamidas e os PU’s.

2.5.6 Adesivos de poliuretano termo-fundíveis.

Os adesivos termo-fundíveis convencionais são conhecidos pelo endurecimento e resistência inicial rápida, facilidade de aplicação e baixa toxicidade. Todavia devido a sua natureza termoplástica, a maioria apresentam problemas de estabilidade térmica em altas temperaturas. Os adesivos termo-fundíveis de PU são tipos de materiais relativamente novos, introduzidos no mercado nos anos 1980. Eles oferecem vantagens como uma rápida resistência inicial, e alta estabilidade térmica, devida à estrutura reticulada formada. Geralmente, eles são um PU termoplástico com 100% de sólidos, possuindo terminação NCO e curado com a umidade do ar. Após a cura, as estruturas reticuladas poliuretânicas e

poliuréicas resultantes dotam o produto de excelente adesividade e propriedades de resistência térmica e a solventes adequadas a diversas aplicações automotivas, aeroespaciais, colagem de livros e manufatura de filtros e sacos de plástico.

Uma desvantagem dos adesivos termo-fundíveis é que são sólidos na temperatura ambiente, e requerem um custo adicional de manuseio em relação aos sistemas de PU's líquidos. Outra, é a necessidade de substratos porosos ou aplicações que permitam a difusão da umidade do ar de forma que a reação de cura possa ocorrer. O uso de PU's termo-plásticos sólidos reativos, como adesivos, requer o uso de equipamentos adequados. Em alguns casos, os produtos são aquecidos, levados para um reservatório e dosados com a utilização de bomba de engrenagem, através de tubos aquecidos. Normalmente, os adesivos termo-fundíveis reativos são pré-polímeros produzidos com polióis poliésteres a base de ácido adipico, com peso molecular de 3700, e MDI, com cerca de 2,0% de NCO livre, cujas propriedades físicas e processabilidade podem ser variadas, com o uso de MDI puro, MDI com mistura de 50% de isômeros, ou MDI modificado com carbodiimida, (VILAR, 2204).

2.5.7 Adesivos poliuretano com solvente.

Os sistemas de adesivos em solução podem ser de um ou dois componentes. Os adesivos de dois componentes reativos utilizando solvente são semelhantes aos adesivos líquidos reativos com 100% de sólidos. Nestes sistemas, o uso de solventes destina-se a diminuir a viscosidade dos componentes e facilitar o processamento.

2.5.8 Adesivos de poliuretano em aglomeração de madeira.

Painéis e partes moldadas a partir de lâminas de madeira, chapas e fibras têm grande utilização na indústria dos móveis, construção civil, embalagens e automotiva. Eles são produzidos sob pressão e calor com a utilização de adesivos baseados em resinas sintéticas. Na fabricação de painéis aglomerados e partes moldadas são usadas resinas aquosas obtidas por condensação, como as resinas uréicas (uréia/formaldeído), melamínicas (melanina/formaldeído), e fenólicas (fenol/formaldeído), e os ligantes a base de isocianatos que oferecem vantagens em termos de propriedades e processamento.

Materiais lignocelulósicos como a madeira, possuem átomos de hidrogênio reativos, que podem formar ligações químicas com os grupos NCO. A força dessas ligações é responsável pela alta qualidade dos painéis aglomerados com isocianatos. Além disso, a reação do NCO com a água desempenha um papel importante no processo de aglomeração.

Os tipos de MDI's poliméricos, com viscosidade e funcionalidade menores (2,7), são os produtos normalmente empregados e podem ser manuseados dentro das normas de segurança e higiene industrial.

Dois processos são utilizados. O primeiro utiliza MDI polimérico de baixa viscosidade e baixa pressão de vapor na temperatura ambiente, aplicando às raspas de madeira por spray, dentro do misturador. As emulsões aquosas de agentes para a cobertura de superfície porosa ou, de parafina para impermeabilização devem ser pulverizadas separadamente. O outro método, que resulta em uma distribuição mais efetiva do ligante, usa tipos de MDI's dispersos em água, sem o uso de emulsificantes. Estes MDI's, estabilizados com alto teor de acidez, reagem lentamente com água, e cerca de 90% dos grupos NCO permanecem sem reagir após duas horas de feita a emulsão. Esta é processada nos equipamentos convencionais empregados para as resinas aquosas à base de metilol. Como a reação de MDI com a água é catalisada por produtos alcalinos, a presença de resíduos alcalinos da resina fenólica ou a alcalinidade dos compostos melamínicos podem causar a prematura reação do MDI com a água, e as resinas Uréia/formaldeído que têm pH em torno de 7 e emulsões de ceras são mais compatíveis com as emulsões aquosas de MDI.

2.6.- PROPRIEDADES FÍSICAS DOS POLIURETANOS.

As propriedades físicas são aquelas que não envolvem qualquer modificação estrutural a nível molecular dos materiais. Dentre elas, incluem-se as propriedades mecânica, térmicas, elétricas e óticas. Essas características são avaliadas por métodos clássicos, muitas vezes empíricos, descritos em detalhes nas normas de cada país. As normas americanas, American Standards for Testing and Materials (ASTM) e britânicas, British Standards (BS), são bastante completas. As normas alemãs, preparadas pela Deutsche Institut für Normung (DIN), as francesas, são a responsabilidade da Association Française de Normalisation (AFNOR) e internacionais, a cargo da International Organization for Standardization (ISO), são também muito úteis. A caracterização dos produtos brasileiros é encontrada, em geral, obedecendo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

2.6.1 Propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas dos PU's são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam dependência tensão-deformação, também a nível molecular. Assim, as características dos PU's, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser

quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançado pelo rigor das condições, estabelecidas nas normas técnicas. As propriedades mecânicas a serem avaliadas para um PU's dependem das condições as quais ele será submetido durante seu uso.

2.6.2 Propriedades elásticas.

As propriedades elásticas são características importantes da resistência de todos os materiais. O corpo de prova é estendido a uma velocidade padrão constante até a sua ruptura (ASTM D412). A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Os módulos a 100%, 200% e 300% utilizados para caracterizar os elastômeros, e descrevem não o módulo real, mas a tensão necessária para produzir deformações de 100%, 200% e 300%.

A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com grande teor de ligações cruzadas, como os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços, e os elastômeros e as espumas flexíveis tem alongamento na ruptura muito maior. A parte inicial em linha reta da curva de tensão/deformação, onde o material exibe perfeita elasticidade, representa o desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes.

2.6.3 Resistência ao cisalhamento.

A resistência ao cisalhamento é uma característica importante nas espumas rígidas utilizadas como miolo em estruturas sanduíche, entre faces com tensão de ruptura relativamente alta. No teste ASTM D905, o material é preso entre duas placas metálicas que se movem em direções paralelas e opostas.

2.6.4 Propriedades térmicas dos poliuretanos.

As propriedades térmicas dos PU's são observadas quando a energia térmica, isto é o calor, é fornecido ou removido do material. A capacidade de transferir calor, ou seja, conduzir calor, é medida pela condutividade térmica. As alterações de dimensão, devidas às mudanças de temperatura, são estimadas através da expansão térmica e pela estabilidade térmica dimensional. Por outro lado, as modificações observadas nos PU's é de grande importância quando sujeitos a variações de temperatura, e incluem as temperaturas de fusão cristalina (T_m) e transição vítrea (T_g).

2.7. SEGURANÇA NO MANUSEIO DOS PRODUTOS DE POLIURETANOS.

Na manufatura e processamento dos PU, o indivíduo deve ser protegido dos efeitos das matérias-primas classificadas como nocivas à saúde (isocianatos, aminas, solventes). As informações seguintes são baseadas na experiência prática e considerações toxicológicas das matérias primas, tais como são encontradas na medicina do trabalho.

2.7.1 Isocianatos.

A forma mais comum de exposição ao isocianato é através de inalação. Os aerossóis ou vapores de isocianatos podem irritar as membranas mucosas do sistema respiratório (nariz, garganta e pulmões), causando irritação nasal, dor de garganta, tosse, desconforto no peito, falta de ar, e redução da função pulmonar (obstrução das vias respiratórias). Pessoas, com uma hipersensibilidade bronquial não específica, podem responder a concentrações extremamente baixas, com sintomas semelhantes a ataque de asma (MAÎTRE e PERDIX, 2004). Exposições a altas concentrações podem levar a bronquite, espasmos bronquiais e edemas pulmonares (líquido no pulmão). Estes efeitos são normalmente reversíveis (MAÎTRE e PERDIX, 2004).

Pneumonias químicas ou hipersensibilidade, com sintomas de gripe (febre e calafrios) também tem sido reportadas. Como resultado de repetidas pequenas exposições ou a uma única grande dose, certos indivíduos podem desenvolver sensibilidade a isocianatos (asma química), que pode causar uma reação, a exposições posteriores, em concentrações muito baixas. Estes sintomas, que podem incluir: aperto no peito; respiração ofegante; tosse; falta de ar; ou ataque asmático; e podem ser imediatos ou demorar varias horas após a exposição. Exposições crônicas aos isocianatos podem causar dano ao pulmão (incluindo decréscimo da

função pulmonar) o qual poderá ser permanente. A sensibilidade poderá igualmente ser temporária ou permanente. Devido a estes efeitos adversos à saúde, o valor limite de tolerância (VLT), para a maioria dos isocianatos é de 0,005 ppm para exposições superiores às 8h e de 0,02 ppm par exposições por curto período de tempo.

O efeito tóxico da inalação dos diversos isocianatos é similar, e as diferenças de toxicidade dos isocianatos ficam por conta das diferentes pressões de vapor. Por exemplo, na temperatura ambiente, o TDI é mais tóxico do que o MDI, devido a sua maior pressão de vapor. Todavia, se o MDI for aquecido, poderá atingir a mesma pressão de vapor do TDI na temperatura ambiente tornando-se então, igualmente tóxico. Similarmente, quando os isocianatos, ou produtos contendo isocianatos, são aplicados por spray, altas concentrações de aerossóis de isocianatos podem ser alcançadas. Nestes casos, deve ser utilizada ou uma boa exaustão para manter a concentração abaixo do VLT, ou máscara contra gases (seguindo as orientações do fabricante).

Após contato com a pele, os isocianatos provocam descoloração local, e em alguns casos vermelhidão, inchaço, erupção e escamação, bolhas, e ocasionalmente sensibilização da pele. Os líquidos aerossóis, ou vapores podem causar severa irritação ocular, dores, laceração, vermelhidão, inchaço e dano à córnea. Contato prolongado com vapor pode causar conjuntivite.

Embora não seja uma forma comum de exposição, a ingestão pode resultar em irritação e ação corrosiva na boca, estômago e aparelho digestivo. Os sintomas podem incluir dor de garganta; dores abdominais, náuseas, vômito e diarreia.

2.7.2 Polióis.

Em geral os polióis são muito pouco tóxicos no que diz respeito à exposição oral; e considerados pouco irritantes para a pele e os olhos. Todavia devem ser manuseados com cuidado e de acordo com as recomendações dos fabricantes.

2.7.3 Catalisadores.

As aminas terciárias e os compostos organometálicos são utilizados para catalisar as reações dos PU's. Algumas aminas terciárias são corrosivas à pele e olhos, podendo causar queimaduras. Algumas aminas causam turvação da visão e o efeito chamado "halovisão", no qual os vapores causam uma inchaço temporária da córnea. A inalação de aminas terciárias pode causar irritação no sistema respiratório superior e pode acarretar sensibilização.

Sensibilização da pele também tem sido mencionada. Muitas aminas têm ponto de ignição entre -6° e 46°C e são classificadas como líquidos combustíveis ou inflamáveis. Os compostos organo-metálicos podem penetrar na pele e membranas mucosas, causando inflamação local, ou sensibilização. O contato da pele, e dos olhos com os organo-metais deve ser evitado.

2.8.- JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

A lignina é um material renovável com grande disponibilidade industrial no mundo. Ela representa de 15% a 23% da matéria vegetal. É por isto que pode ser considerada como o terceiro polímero natural em maior quantidade na superfície do planeta. Por outro lado, os poliuretanos formam uma família de polímeros com características de vão desde elastômeros até filmes extremamente duros, passando por espumas rígidas e flexíveis, com mercado crescente e seguro para os próximos anos.

O objetivo geral de este trabalho é a síntese de poliuretanos adesivos para madeira. Sob a hipótese de que a lignina adicionada em diferentes proporções na formulação incrementará a resistência adesiva.

2.8.1 Objetivos Específicos.

Separar e purificar lignina Organosolv de madeira de *Eucalyptus dunnii* Maiden;

Realizar caracterização química da lignina purificada;

Sintetizar poliuretanos com os polióis PBLH e PEG;e

Avaliar as propriedades de tração e adesão, TGA, DSC dos poliuretanos obtidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS.

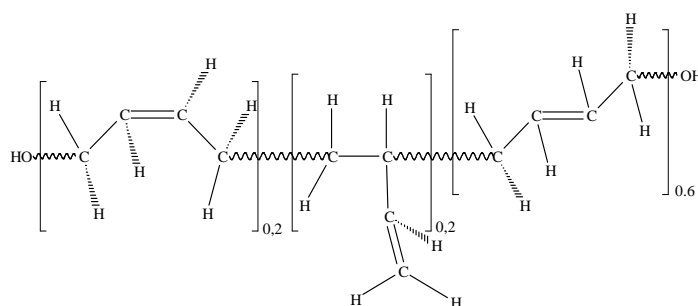
3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS.

3.1.1 Reagentes:

Tetra hidrofunano (THF): Merck 99,0% puro, pressão vapor 114mm Hg (15°C); índice de refração $n_{20/D}$ 1,407, ponto de ebulição 65-67°C, usado como recebido.

***N,N*-Dimetilformamida:** Merck 99,0% pura, pressão de vapor 2.7 mm Hg (20°C), índice de refração $n_{20/D}$ 1,430, ponto de ebulição 153°C, usado como recebida.

Polibutadieno Hidroxilado (PBLH): $M_n = 2800\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Procedência: Petroflex, Grau de pureza: desconhecido, Tratamento: o reagente foi seco em evaporador rotatório por 4 horas a pressão reduzida de 10mmHg, 85°C; estrutura:



Polietileno glycol (PEG): $M_n = 400\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 99,9% puro, densidade 1,254 g/cm^3 (20°C) ponto de fusão 4-8°C, viscosidade 7,3 centistokes (100°C), índice de refração 1,465 (2°C), secado em evaporador rotatório por 4 horas a pressão reduzida de 100mmHg, a 45°C.

Diisocianato tolueno (TDI): $MM = 174,0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d^{20} = 1,2244 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, Ponto de ebulição: 251°C, Procedência: Hylax, Grau de pureza: comercial, mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 na proporção 80:20. Purificado por destilação a 110-120°C sob pressão reduzida.

3.1.2 Equipamentos:

Reator de aço inox giratório com aquecimento elétrico e controle digital de temperatura de 20 litros de capacidade, objetivo: cozimento dos cavacos de madeira de eucalipto.

Equipamento Shimadzu GPC: Coluna de gel de copolímero de estireno-di-vil-benzeno de 50, 500 e 1000 Å, reator aquecidas a 40°C, solvente THF/DMF fluxo 1,0ml/min; detector UV-VIS.

Máquina Universal de ensaios Karl Frank com célula de carga de 2000kgf com uma velocidade 0,1mm/min até 10mm/min para provas de tração e adesão.

Espectrofotômetro FTIR Nicolet 500, número de varreduras 400, equipado com porta amostras na forma de pastilhas de KBr, e software Nicos versão 4.2 e advantage versão 5.2, para manuseio dos espectros.

Equipamento Santon Redcroft 625 DSC/TGA com incremento de temperatura de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de oxidante de ar, faixa de temperatura de 0 a 700°C, quantidade de amostra 10 µg.

3.2 METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DA LIGNINA ORGANOSOLV DE EUCALIPTO.

Para este estudo foram utilizados cavacos de madeira de *Eucalyptus dunnii* Maiden, de árvores com 14 anos de idade, procedentes da empresa RIGESA S.A. localizada no município de Três Barras, no estado de Santa Catarina, Brasil.

A densidade específica dos cavacos foi avaliada por saturação em água pesagem, seguido de secagem em estufa a 105°C até pesagem com peso constante. A umidade dos cavacos foi avaliada por secagem em estufa a 105°C por 12 horas. Realizou-se uma análise química básica avaliando o teor de lignina, holocelulose, alfa celulose, cinzas e materiais extraíveis aplicando métodos da TAPPI 2005.

Os cavacos foram transformados em polpa celulósica utilizando o método de Organosolv alcalino em duas etapas com as seguintes condições:

Primeira etapa: Licor etanol:água 1:1, 6 % de hidróxido de sódio; hidromódulo 4:1; tempo a temperatura máxima 2 horas, Temperatura máxima 160° C.

Segunda etapa: Licor etanol:água 1:1, tempo a temperatura máxima 2 horas, Temperatura máxima 160° C.

No final de cada uma das duas etapas, foi feita lavagem dos cavacos com uma mistura etanol:água na proporção 1:1. Os licores negros do cozimento e de lavagem de cada etapa foram misturados. As polpas celulósicas assim obtidas foram depuradas e as porcentagens de rejeitos e rendimentos foram avaliados.

Os licores negros, dos cozimentos e da lavagem das duas etapas foram filtrados para separar as fibras e finos que pudessem conter. Dos licores de cada etapa foi separada a lignina Organosolv, por acidificação a pH 4 no caso da primeira etapa do processo, seguido de evaporação do solvente; durante a etapa de acidificação as frações graxas foram separadas, da fase líquida, obtendo-se um precipitado marrom com alto teor de lignina. A lignina assim precipitada foi filtrada e lavada com água a 60°C para retirar o excesso de carboidratos e materiais solúveis, depois de lavada, a lignina foi seca em estufa a 105°C, moída e peneirada, até passar pela peneira de 100 mesh para garantir maior homogeneidade. De forma esquemática este procedimento é mostrado na FIGURA 15.

Separação das ligninas Organosolv.

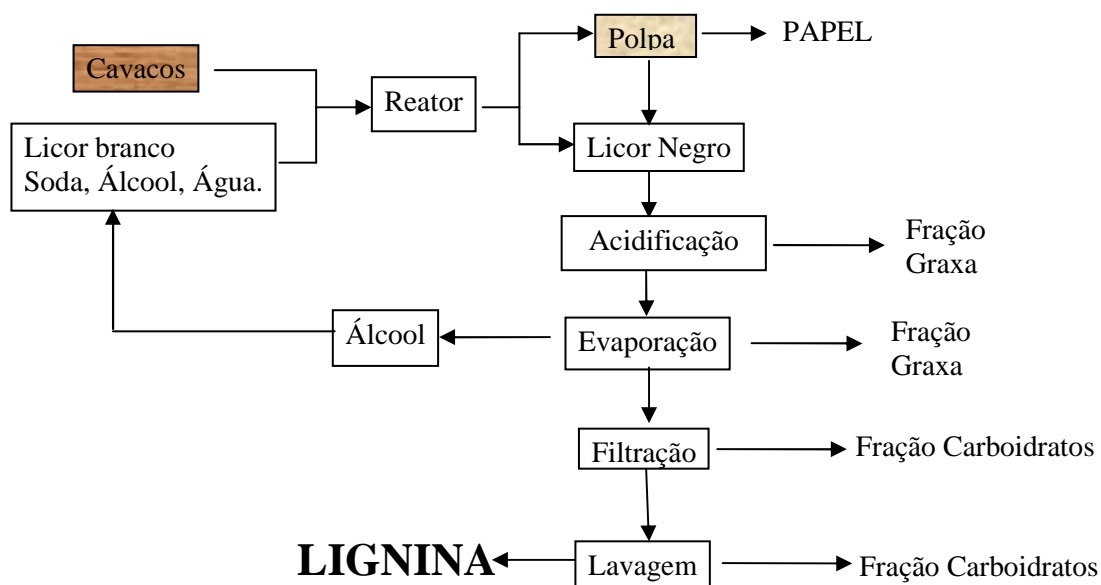


FIGURA 15 - DIAGRAMA METODOLÓGICO DE SEPARAÇÃO DA LIGNINA ORGANOSOLV.

3.2.1 Caracterização das ligninas Organosolv.

A lignina depois de seca e peneirada, foi caracterizada com relação ao índice de hidroxilas totais, teor de grupos carboxilas, cinzas e distribuição de massa molar.

3.2.2 Avaliação do índice de hidroxilas.

Para a avaliação do índice de hidroxilas, foi necessária a preparação prévia de uma mistura acilante: em um frasco âmbar contendo 200g de piridina P.A. previamente destilada e seca com óxido de bário, foram adicionados 15,5ml de anidrido acético. Cada 25ml desta mistura contém 2,16g de anidrido acético que consomem 42ml de solução 1M de hidróxido de sódio.

Em um balão de fundo chato e boca esmerilhada, foram pesados 1,5g de amostra e adicionados 25ml da mistura acilante, através de pipeta volumétrica. O balão de 250ml foi adaptado a um condensador e a mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo por 30 minutos, depois de transcorrido o tempo, a mistura esfriou a temperatura ambiente. Foram, então, adicionados 25ml de piridina, 50ml de água destilada, 3 gotas de solução de fenolftaleína e, assim, a mistura foi titulada com a solução 1M de hidróxido de sódio. Paralelamente foi realizado um ensaio em branco. No caso da lignina Organosolv, a solução apresentou uma cor escura, e foi necessária a titulação utilizando um potenciômetro para levar a solução até pH 8,3 ponto de mudança de coloração da fenolftaleína.

O índice de hidroxilas, I.OH. (mg NaOH/g amostra), foi calculado pela seguinte expressão:

$$\text{I.OH.} = [(V_b - V_a) \times f \times 40,11] / m + \text{I.A.}$$

V_b = volume de NaOH, em ml, gasto na titulação do ensaio em branco;

V_a = volume de NaOH, em ml, gasto na titulação da amostra;

f = fator da solução de NaOH;

m = massa, em grama, da amostra;

I.A. = índice de carboxila da amostra.

3.2.3 Avaliação do teor de grupos carboxila.

Para a avaliação do teor de grupos carboxila, foram pesadas aproximadamente 1g de lignina seca em um Erlenmeyer de 125ml aos quais foram adicionados 10ml de solução de

NaOH 0,1M a mistura e deixada em agitação por 60 minutos. Após este tempo o pH foi ajustado a 12 com mais solução de Hidróxido de Sódio e a mistura foi deixada em agitação por mais duas horas. Depois de transcorrido o tempo de reação, a solução foi titulada potenciométricamente com Ácido Clorídrico 0,1M. O teor de grupos carboxilas foi calculado pelo consumo do NaOH, sendo esta metodologia reportada por GOSSELINK et al., (2004).

3.2.4 Teor de cinzas.

O teor de cinzas na lignina Organosolv foi avaliado por calcinação a 525°C, segundo a norma TAPPI T211 om 98.

3.2.5 Distribuição da massa molar.

A distribuição de massa molar da lignina foi avaliada utilizando-se um equipamento Shimadzu GPC. O equipamento conta com uma coluna de gel de copolímero de estireno-divil-benzeno de 50, 500 e 1000Å aquecidas a 40°C no reator. O solvente utilizado foi THF/DMF 4:1 tanto para o padrão de poliestireno como para as amostras de lignina; o fluxo na coluna foi ajustado a 1,0ml/min. O detector utilizado foi UV a um comprimento de onda de 280nm.

3.2.6 Solubilidade da lignina Organosolv.

A lignina Organosolv para ser utilizada na síntese de PU deve estar na forma de solução para facilitar a homogeneidade no material resultante. Porém o solvente não pode conter na sua estrutura grupos hidroxila, já que estes reagem com os isocianatos. Assim foram utilizados os solventes: tolueno, ciclohexano, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), tetra-cloreto de carbono, clorofórmio e algumas misturas de THF e DMF 1:1;1,5:1; 2:1; 2,5:1; 2,5:0,5.

Foram pesados 0,1g de lignina organosolv seca e colocados os solventes em diversas proporções a temperatura ambiente, até se obter a solubilidade total da lignina.

3.3 PRODUÇÃO DOS POLIURETANOS.

Inicialmente a lignina Organosolv dissolvida em THF/DMF, foi posta para reagir com TDI puro de forma estequiométrica, com o objetivo de avaliar se os dois compostos iriam reagir.

3.3.1 Produção dos poliuretanos de lignina.

Para a síntese dos poliuretanos foram utilizados dois polióis, Poli-butadieno hidroxilado líquido (PBLH) massa molar $2800\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, algumas experiências prévias foram realizadas baseadas no trabalho reportado por SANJAV et al. (2001), com o objetivo de estabelecer as condições experimentais para elaborar um delineamento experimental.

Os PU's com PBLH como polioliol foram sintetizados segundo procedimento descrito a seguir e representado de forma esquemática na FIGURA 16.

As seguintes etapas foram realizadas: Pesar em um erlenmeyer a quantidade de PBLH seco. A seguir foi adicionada a quantidade de TDI necessária calculada estequiometricamente, à mistura. Deixa-se reagir por 25 minutos a temperatura ambiente sob agitação contínua, sendo gerado o pré-polímero de PU. Depois de completado o tempo, a lignina em solução foi adicionada para reagir por 10 minutos a uma temperatura de 45°C . O PU gerado foi colocado para cura em placas de vidro a temperatura ambiente por 8 horas em molde horizontal, usando graxa de silicone como desmoldante. Os filmes curados foram removidos e apresentaram uma espessura constante de 3mm.

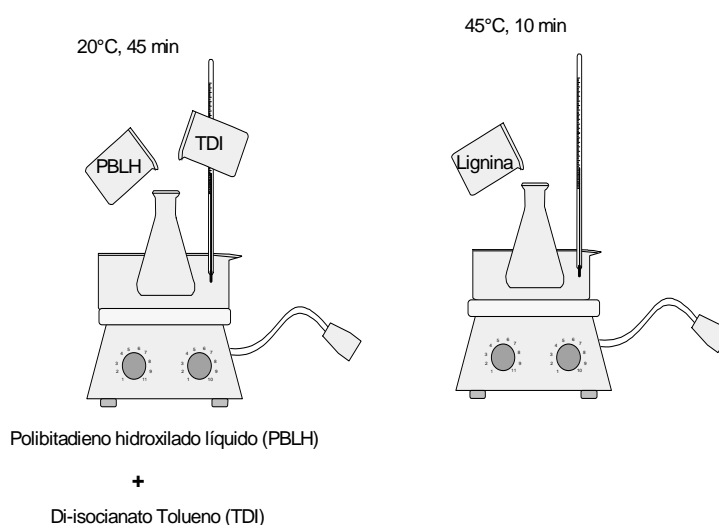


FIGURA 16 - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DE PU LIGNINA PBLH.

3.3.2 Produção dos poliuretanos de lignina-PEG.

Para o caso dos PU's com PEG como polioli foram sintetizados baseados no roteiro a seguir (reportado por THRING et al. (1997)) e esquematizado na FIGURA 17.

A solução de lignina necessária foi colocada a reagir com o TDI por 60 minutos a 60°C. Completado o tempo de reação o PEG foi adicionado na mistura e deixado na reação à mesma temperatura por mais 120 minutos. O PU gerado foi colocado para cura em lamina de vidro, com graxa de silicone (desmoldante) a temperatura ambiente por 8 horas e depois colocados em estufa a 80°C por mais duas horas no molde horizontal.

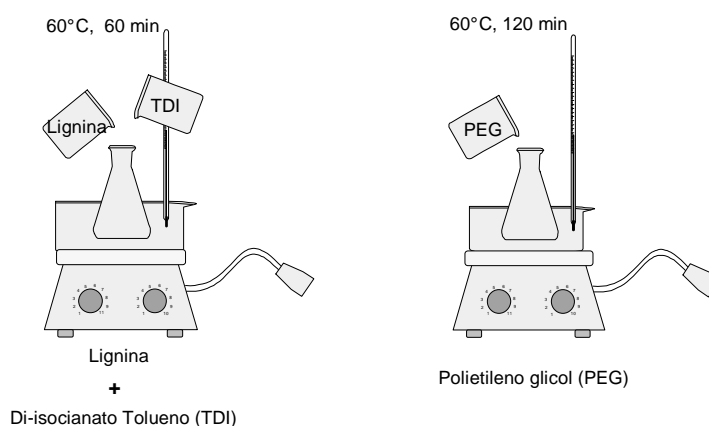


FIGURA 17 - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DE PU PEG LIGNINA.

O planejamento para a síntese dos filmes de PU, foi realizado segundo um delineamento experimental central composto por 5 pontos centrais e uma replica, para duas variáveis e cinco níveis diferentes para cada polioli, mantendo-se as mesmas variáveis independentes: porcentagem de lignina e relação grupos isocianato: grupos hidroxila (NCO:OH). Nas TABELAS 10 e 11 são apresentados os valores dos níveis aplicados para cada delineamento.

TABELA 10 - MATRIZ DE DADOS EXPERIMENTAIS PARA O DELINEAMENTO DA SÍNTESE DE PU COM PBLH COMO POLIOL.

Experimento	Lignina %	Índice NCO:OH
1	2,50	1,50
2	1,46	1,25
3	2,50	1,00
4	5,00	1,25
5	5,00	1,25
6	7,50	1,50
7	5,00	1,25
8	5,00	1,25
9	7,50	1,00
10	5,00	1,25
11	5,0	0,89
12	5,0	1,25
13	8,53	1,25

TABELA 11 - MATRIZ DE DADOS EXPERIMENTAIS PARA O DELINEAMENTO DA SÍNTESE DE PU COM PEG COMO POLIOL.

Experimento	Lignina %	Índice NCO:OH
1	10,00	1,80
2	10,00	1,80
3	5,00	2,20
4	10,00	1,80
5	2,92	1,80
6	5,00	1,40
7	17,07	1,80
8	10,00	1,80
9	10,00	1,23
10	15,00	1,40
11	10,00	2,36
12	10,00	1,80
13	15,00	2,20

3.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS POLIURETANOS.

A capacidade adesiva dos PU's na madeira, foi avaliada segundo a norma ASTM D905 que consiste na colagem de duas peças de madeira de 5cm x 5cm x 1,25cm, com uma superfície específica e depois da cura do adesivo a resistência foi avaliada em uma máquina universal de ensaios Karl Frank com célula de carga de 2000N com uma velocidade 0,1mm/min. A resistência à tração foi também avaliada na máquina universal de ensaios Karl Frank com célula de carga de 2000N e uma velocidade de 0,1mm/min, antes da avaliação das resistências os corpos de prova foram ambientados a temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ por 24 horas, para cada experimento foram avaliadas 10 amostras.

Os espectros IR dos poliuretanos, foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Nicolet 500 com 400 varreduras, de forma direta em filmes de espessura constante de 20 μ m, com objetivo de manter o mais constante possível a uniformidade entre as amostras para estabelecer o tipo de ligações gerados pela reação de polimerização para as diferentes condições de reação.

Os testes de DSC e de TGA foram avaliados em um equipamento Santon Redcroft 625 DSC/TGA com incremento de temperatura de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de ar, na faixa de 0 a 700°C, para amostras de 10 μ g.

Para a análise estatística dos resultados utilizou-se o software Stat Graphics 6 Plus.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1. DENSIDADE BÁSICA E UMIDADE.

Os cavacos de madeira de *Eucalyptus dunnii* Maiden, apresentaram uma densidade específica de 0,528g/cm³, similar à reportada por CARPIN et al. (1983) de 0,517 g/cm³, para cavacos da mesma espécie e de 8 anos de idade. A umidade dos cavacos foi de 12,5%.

4.2. ANÁLISE QUÍMICA BÁSICA.

A composição química básica da madeira de *Eucalyptus dunnii*, matéria de este estudo é apresentado na TABELA 12; na qual também é comparado com outras espécies de Eucaliptos.

TABELA 12 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA BÁSICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus dunnii* spp.

Espécie	Lignina (%)	Holocelulose (%)	α-celulose (%)	Extraíveis (%)		
				Água	Álcool	Álcool-Tolueno
<i>E. dunnii</i>	23,0	82,1	54,1	3,1	2,1	2,3
<i>E. dunnii</i> *	22,2	81,8	53,3	2,8	1,8	2,5
<i>E. globulus</i> *	20,3	76,5	51,9	2,9	2,3	2,1

*Fonte: FERNÁNDEZ et al (1999).

Para o objetivo deste trabalho é extremamente importante conhecer o teor de lignina na madeira já que será o composto a caracterizar e isolar. E como pode ser observado na tabela o teor de lignina da madeira de *E. dunnii* foi levemente superior, 0,8 unidades percentuais, do que a relatada para a mesma espécie com a mesma idade, por FERNANDEZ et al., (1999).

4.3 PROCESSO DE COZIMENTO.

O licor de cozimento do processo Organosolv na primeira etapa, apresentou um pH de 12,3, um teor de sólidos totais de 12%, dos quais a lignina representou 43,5%, o que significa uma eficiência de extração de 22,7% de rendimento em lignina Organosolv seca extraída da lignina. Porém os cavacos da madeira de *E. dunnii* obtidos depois desta etapa apresentaram uma consistência macia, embora conservassem sua forma.

Na segunda etapa, o pH final do licor foi de 6,5 com um teor de sólidos totais de 24%, dos quais a lignina representou 72%, que indica uma eficiência de extração de lignina dos cavacos secos tratados na primeira etapa. Com as duas etapas do processo Organosolv obteve-se uma extração de 207,7g dos 230g de lignina inicial presente nos 1000g de madeira tratada, o que significa um rendimento total de lignina de 90,3% extraída, não se encontrando rendimentos de extração de lignina Organosolv de eucalipto relatados na bibliografia consultada.

Por outro lado, a polpa Organosolv de eucalipto obtida pelas duas etapas de processo, apresentou um rendimento de 40%, e um grau de deslignificação ou número Kappa de 45 unidades, significando que é boa candidata para obter polpa celulósica destinada ao branqueamento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA ORGANOSOLV.

4.4.1 Índice de hidroxilas.

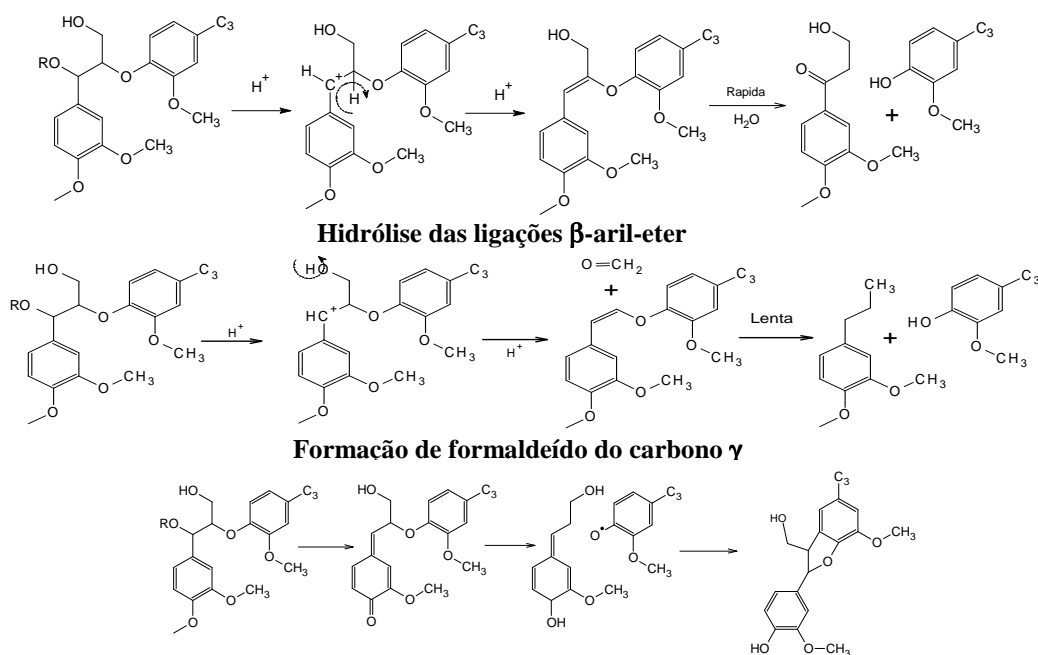
O teor de hidroxilas determinado na lignina foi extremamente importante para o planejamento dos experimentos, já que desse índice depende a estequiometria das reações de síntese dos poliuretanos.

Assim, na TABELA 13 se apresentam os índices de hidroxilas para a lignina Organosolv de *E. dunnii* assim como, da lignina Kraft do mesmo material e de *Pinus taeda* para comparação.

TABELA 13. ÍNDICE DE HIDROXILA PARA LIGNINAS ORGANOSOLV E KRAFT.

Lignina	Índice de hidroxila
Organosolv <i>E. dunnii</i>	77,5 mg NaOH/g de lignina
Kraft <i>E. dunnii</i>	51,67 mg NaOH/g de lignina
Kraft <i>P. taeda</i>	48,7 mg NaOH/g de lignina

O teor de grupos hidroxilas na lignina Organosolv de eucalipto foi 25,83mg NaOH/g de lignina a mais do que sua similar Kraft, isto significa dizer que pode ser mais reativa ante os isocianatos (NCO). Este desempenho da lignina Organosolv é devido às reações que ocorrem no processo de hidrólise mostradas na FIGURA 18 e reportadas por SANJUÁN, (1997).



Reações de re-arranjo molecular causadas pela ligação homolótica do β -aryl-eter

FIGURA 18. HIDRÓLISE DA LIGNINA NO PROCESSO ORGANOSOLV

Fonte: SANJUAN (1997).

É possível observar que para cada molécula de fenil-propano da lignina liberada da molécula, se formaram dois grupos hidroxilas. Comparado com as reações que ocorrem no processo Kraft onde a presença de compostos de enxofre que limitam a formação de hidroxilas livres; segundo as reações mostradas na FIGURA 19. O primeiro passo é a formação de um composto intermediário metileno-quinona (2). No processo soda, o composto intermediário (2) sofre eliminação de um próton e formaldeído para se transformar a uma estrutura éter-estiril-arila (3a). No processo Kraft o composto intermediário (2) é atacado por íons HS^- nucleofílicos formando uma estrutura tioirano (4) pela ruptura simultânea da ligação β -O-4. O composto intermediário (5) pode reagir para formar seja um dímero 1,4 ditiano ou diretamente um composto tipo estireno (6) e polimerizar para formar produtos complexos (P). A maioria das ligações orgânicas libera enxofre. (SANJUÁN, 1997):

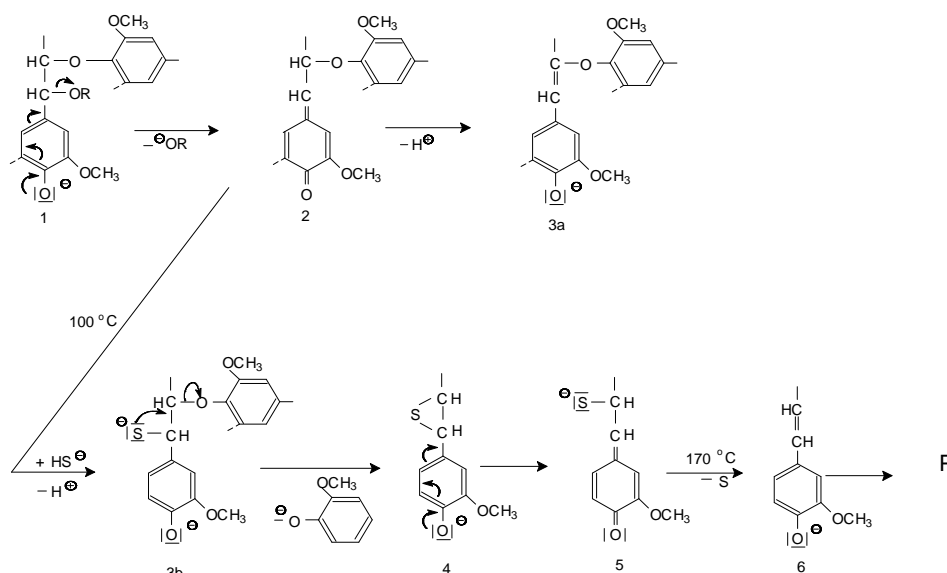


FIGURA 19 - REAÇÕES DAS ESTRUTURAS FENÓLICAS ÉTER β -ARILA NOS PROCESSOS ALCALINOS.

Deve-se observar que as estruturas das ligninas de folhosas e de coníferas são diferentes, os grupos guaiacil e sinapil estão em proporções diferentes. Assim o índice de hidroxila para lignina de folhosa como o eucalipto é maior do que para o pinus, sendo esta a principal razão pela qual a madeira de eucalipto foi selecionada para a extração da lignina.

4.4.2 Teor de grupos carboxila.

O teor dos grupos carboxila na lignina Organosolv de *E. dunnii* foi de 18,35%, esse valor é importante, pois alguns dos grupos carboxila podem reagir com os grupos NCO, embora a reação ocorra lentamente. Este valor é muito próximo à 19% como reportado por GLASSER em 1981, para lignina Organosolv.

4.4.3 Teor de cinzas.

É importante avaliar o teor de inorgânicos na lignina, já que indica o teor de sais de sódio presentes na estrutura orgânica. Durante o processo de cozimento da madeira a formação de sais sódicos de lignina pode ocorrer; e não de terminações hidroxilas; é por este fato que a lignina do processo Kraft apresentou maior teor de cinzas 1,31%, enquanto que o teor de cinzas da lignina Organosolv foi de 0,06%, indicando que a quantidade de sais sódicos de lignina, formadas não é significativa. Uma quantidade elevada de cinzas na lignina pode indicar que átomos de sódio foram substituídos na estrutura de lignina diminuindo a quantidade de hidroxilas, (LUDWIN, 1971).

4.4.4 Distribuição da massa molar.

A distribuição da massa molar da lignina Organosolv de *E. dunnii* é mostrada na FIGURA 20, na qual a massa molar média (Mw) é 950 e a massa molar ponderada (Mn) é 2150; porém a dispersão apresenta por Mw/Mn é 2,23 levemente superior ao valor apresentados pelos polímeros que sofreram o processo de degradação em qualquer sítio da estrutura polimérica, (LUDWIN e SARKANEN, 1971).

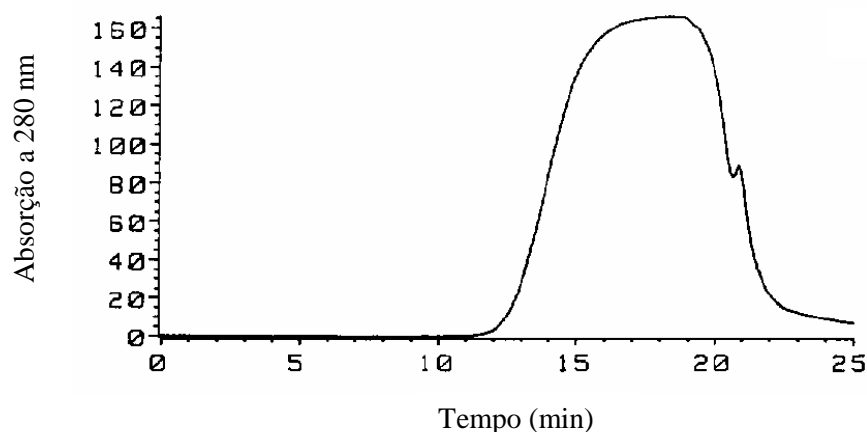


FIGURA 20. CROMATOGRAMA MÉDIA DA LIGNINA ORGANOSOLV DE *E. dunnii*.

Na TABELA 14 são apresentadas as características da lignina Organosolv purificada de *E. dunnii* utilizada neste trabalho.

TABELA 14 - RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DA LIGNINA ORGANOSOLV DE *Eucalyptus dunnii*.

Parâmetro	Lignina Organosolv		Lignina Kraft
	Crua	Purificada	
Mw	2.300	2.150	2.525
Mn	900	950	498
Mw/Mn	2,55	2,23	5,15
COOH (% mol)	23,2	18,35	14,8
OH totais (mg NaOH/g)	83,4	77,50	51,67
Cinzas (% peso)	0,06	0,04	1,31

4.4.5 Solubilidade da lignina Organosolv.

A lignina Organosolv é totalmente solúvel em etanol, porém não é possível utilizar a lignina dissolvida neste solvente, já que a produção de poliuretanos precisa a ausência de

grupos hidroxila no solvente, já que estes reagem com o isocianato. Assim a lignina foi submetida à ação dos solventes apresentados na TABELA 15.

TABELA 15 - SOLUBILIDADE DA LIGNINA EM DIVERSOS SOLVENTES.

Solvente	0,1g/1ml	0,1g/1,5ml	0,1g/2ml
Ciclohexano	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Tolueno	Insolúvel	Insolúvel	Parcial
Tetra-cloreto de carbono	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Tetra-hidrofurano	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel
Dimetilformamida	Parcialmente solúvel	Solúvel	Solúvel
Clorofórmio	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

Embora a lignina resultasse ser solúvel em dimetilformamida este solvente apresenta diversos problemas de processamento, já que apresenta temperatura de ebulição de 153°C, o que dificulta a sua remoção do poliuretano produzido, além do fato desta substância ser altamente tóxica e provocar irritação da pele e intoxicação por inalação dos vapores. Assim, optou-se por realizar testes de solubilidade com uma mistura dos solventes tetra-hidrofurano (THF) e dimetilformamida (DMF) em diferentes proporções, já a lignina foi parcialmente solúvel em THF.

O THF apresenta a vantagem de ter um ponto de ebulição de 66°C o que facilita sua evaporação durante a cura do PU. Os resultados dos testes de solubilidade da lignina são apresentados na TABELA 16.

TABELA 16 - SOLUBILIDADE DA LIGNINA NA MISTURA THF:DMF.

Relação THF:DMF	Solubilidade
1:1	Parcialmente
1,5:1	Parcialmente
2:1	Solúvel
2,5:1	Solúvel
2,5:0,5	Parcialmente

A lignina Organosolv foi solúvel na mistura de solventes acima de 2:1. Assim para nossos propósitos esta mistura foi adequada, já que permitiu menor quantidade de dissolvente.

4.5 PRODUÇÃO DOS POLIURETANOS.

4.5.1 Poliuretanos Lignina-PBLH.

Para a produção de poliuretanos foi preciso ter certeza de que a lignina e o diisocianato tolueno (TDI), reagiriam. Por esta razão colocou-se para reagir quantidades estequiométricas

de ambos compostos a temperatura ambiente. O resultado foi uma película extremamente dura, porém quebradiça, o que indicou existir reação entre os dois compostos. Com esta indicação, procedeu-se à formulação dos experimentos para obter um pré-polímero do polioli polibutadieno linear hidroxilado com TDI para incorporar depois a lignina Organosolv dissolvida como agente de ligação cruzada, assim foi obtido um filme de PU flexível, mas pouco uniforme. Este experimento foi tomado como base para o delineamento experimental, apresentado na metodologia.

A formação de PU's com lignina e PBLH não foi fácil, pois para todos os casos se obtiveram filmes com presença de aglomerados, gerados pela formação de fases de diferente polaridade, provocando a separação. Como se pode observar na FIGURA 21.

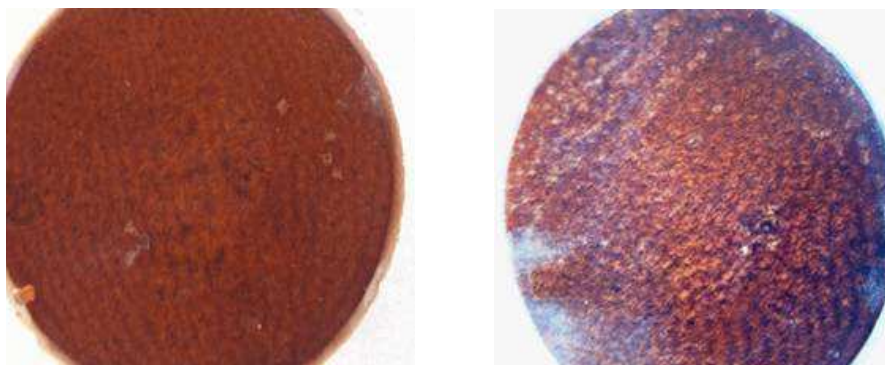


FIGURA 21 - FILMES DE PU COM LIGNINA E PBLH.

4.5.1 Poliuretanos Lignina-PEG.

Para o caso dos Poliuretanos Lignina-PEG o comportamento foi diferente. Os filmes obtidos foram totalmente uniformes e homogêneos, não houve separação de fases e nem formação de grumos. Porém as formulações mudaram devido à que menor massa do PEG demandou uma maior quantidade de NCO, sendo necessário incrementar o Índice de NCO:OH, mas permitiu uma incorporação maior de lignina para garantir a formação de ligações cruzadas.

A síntese dos poliuretanos neste caso foi diferente, pelo fato da reação do PEG com o TDI ser muito rápida, formando um pré-polímero extremamente viscoso, e deixando poucas possibilidades de reação de entrecruzamento com a lignina.

4.6 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICO FTIR DOS POLIURETANOS.

A análise espectroscópica por FTIR foi realizada para ajudar a fundamentar o comportamento dos PU's. Este tipo de análise prática e fácil fornece informação dos grupos funcionais presentes em uma camada muito fina do polímero.

A interpretação dos espectros obtidos dos PU's foi pela leitura dos números de onda característicos dos poliuretanos e da lignina, mostrados na TABELA 17, reportada por CIOBANU et al., (2004).

TABELA 17 - VIBRAÇÕES NO IR DOS GRUPOS FUNCIONAIS PARA A LIGNINA E OS POLIURETANOS.

Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade relativa	Grupo funcional
3600	M	v (N-H); livre
3420	S	va (O-H)
3340	S	v(N-H); ligado
3140, 3090, 3060	W	s(C-H); aromático
2980,2940	S	va(CH ₂)
2900,2880	M	vs (CH ₂)
1900	W	γ (CH); aromático
1740, 1715, 1605	Vs	v(C=O); uretano, éster e carbonila.
1610	S	v (C=C); aromático
1540	Vs	δ(N-H) e v (C-N); amida II
1470, 1450, 1425, 1390	m-s	δ (CH ₂)
1320	S	δ(N-H) e δ(C-N), amida III
1270	S	s(C=O)
1230	S	s (C-C), s(C-O)
1240, 1210	Vs	s(C-O-C); nos segmentos flexíveis. e do poliéter
1180, 1150	vs	s(C-O-C); nos segmentos rígidos.
1140, 1040	vs, m	δ(CH)
1075	s	va (C-O-C)
1030	M	vs (C-O-C)
960	W	δ(N-H); amida IV
920	w	δ(N-H); amida V
870, 820, 775, 725, 650,625,520	w-m	γ(CH); aromático
670	w	δ(N-H); amida VI

m: média, w: fraca, s: forte, vs, muito forte.

s: Vibração de estiramento, δ: modo de dobra, v estiramento,

va: estiramento assimétrico, vs: estiramento simétrico,

γ: torção fora do plano.

Fonte: CIOBANU et al. (2004).

Assim, na FIGURA 22 são apresentados espectros de FTIR dos PU's Lignina-PEG dos experimentos 5, 7 e 8, que foram produzidos com o mesmo Índice de NCO:OH 1,8; mas com diferente teor de lignina: 2,92%, 17,07% e 10%; respectivamente.

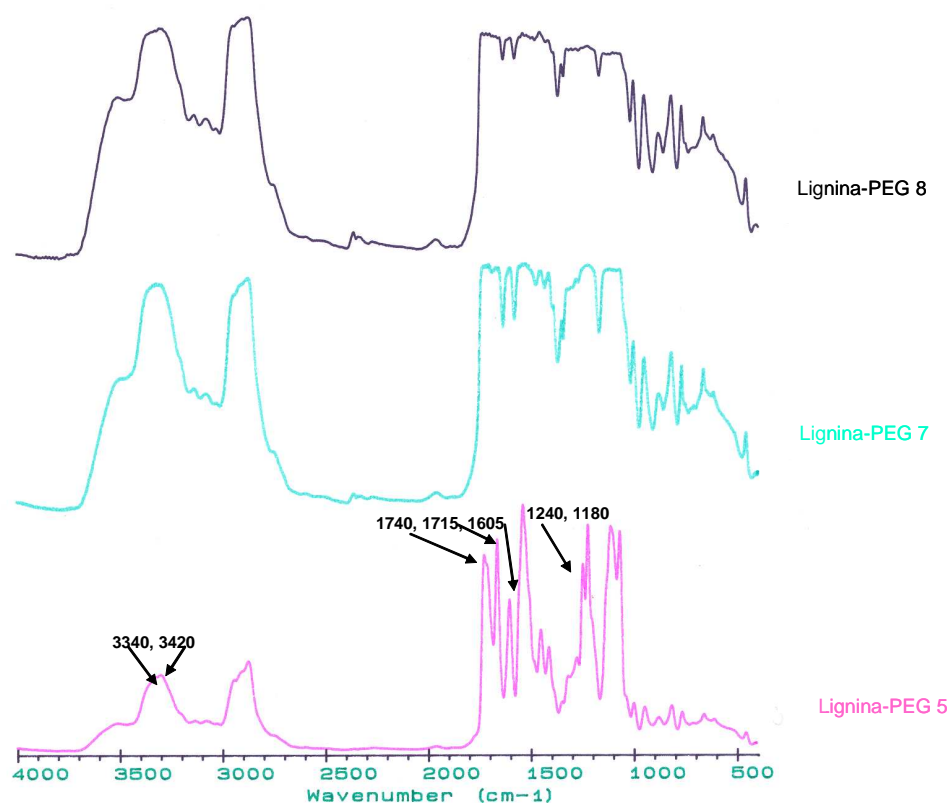


FIGURA 22 - ESPECTROS FTIR DE PU'S LIGNINA-PEG, DOS EXPERIMENTOS 5,7 E 8 DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Nos espectros foram marcados os números de onda das vibrações 3340 cm^{-1} que corresponde aos grupos N-H ligados, porém em nenhum dos espectros apresentou grupos N-H livres, nos 3600 cm^{-1} que indica que todos os grupos NCO reagiram; comprovados pela ausência de sinal na faixa dos 2200 cm^{-1} característica dos grupos NCO livres.

Analisando a região dos $1740, 1715\text{ e }1605\text{ cm}^{-1}$, indica a presença de ligações uretano, mesmos que logicamente se queria que fossem formados nos casos apresentados na FIGURA 22.

Na região do espectro dos 1240 cm^{-1} , que corresponde ao sinal das ligações C-O-C dos segmentos flexíveis, se observa que só é bem definido para os teores baixos de lignina, porém sua presença pode ser observada para os outros poliuretanos.

Agora, na região dos 1180 cm^{-1} , que representa aos enlaces C-O-C dos segmentos rígidos, se observa que ainda em baixas concentrações de lignina, estas ligações estão presentes. De fato, o sinal é maior do que para segmentos flexíveis; para níveis de 2,92% e 10% de lignina. Porém, quando o teor de lignina é aumentado de 10% para 17% o sinal sofre uma superposição com o sinal dos segmentos flexíveis, embora a intensidade de ambos os sinais seja quase igual, o que explica a melhora das propriedades de tração e adesão,

provocada pela presença dos segmentos rígidos. Assim, com incremento de 2,92% a 10% no teor de lignina a tração se aumenta em 1000 N e força adesiva em 1 MPa. Porém, para um teor de lignina 17% a quantidade de segmentos rígidos aumenta, resultando em um PU mais rígido, mas com menor resistência a tração e menor poder adesivo para o mesmo índice de NCO:OH de 1,8. Segundo os resultados observados, o nível adequado de lignina na formulação de PU Lignina-PEG esta na faixa de 10% e um índice NCO:OH acima de 1,8.

Entretanto, na FIGURA 23 são apresentados espectro de FTIR dos PU's Lignina-PBLH dos experimentos 1 e 6, que foram produzidos com o mesmo Índice de NCO:OH 1,5; mas diferente teor de Lignina 2,5% 7,5% respectivamente.

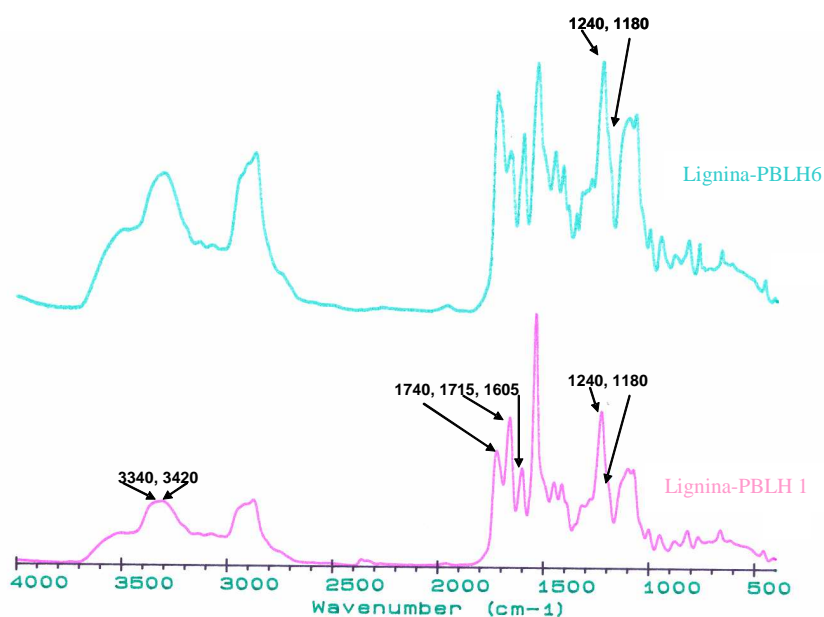


FIGURA 23 - ESPECTROS FTIR DE PU'S LIGNINA-PBLH, DOS EXPERIMENTOS 2 E 6 DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Igualmente para estes espectros foram marcados os números de onda das vibrações 3340 cm⁻¹ que corresponde aos grupos N-H ligados, mas também nestes casos, nenhum espectro de grupos N-H livres apareceram, nos 3600 cm⁻¹ que indica que todos os grupos NCO reagiram, como no caso dos poliuretanos Lignina-PEG.

Analisando a região dos 1740, 1715 e 1605 cm⁻¹, indica a presença de ligações uretano, mesmo que logicamente se queria que fossem formados nos casos apresentados na FIGURA 23, indicando que a reação de formação de poliuretanos foi efetiva.

Na região do espectro dos 1240 cm⁻¹, que corresponde ao sinal das ligações C-O-C esta bem definido, mais neste caso este sinal pode ser associada as ligações éter da lignina, para ambos os teores de lignina. Porém na região dos 1180 cm⁻¹, que representa aos enlaces C-O-C da lignina, se aprecia que ainda em baixas concentrações de lignina estas ligações

estão presentes. De fato o sinal é maior do que para as ligações éter; para níveis de 2,5%, mas quando o teor de lignina é incrementado a 7,5% o sinal sofre de uma superposição indicando uma maior quantidade de ligações cruzadas.

4.7 PROPRIEDADES DE ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLIURETANOS.

Os poliuretanos de Lignina-PBLH e Lignina-PEG apresentam comportamentos diferenciados no que diz respeito às propriedades de estabilidade térmica, não só pela diferença na estrutura molecular como pelo Índice de NCO:OH e o teor de lignina. Esses fatores modificam o grau de entrecruzamento e teor de segmentos rígidos e flexíveis.

Na FIGURA 24 são apresentados os comportamentos da degradação térmica dos Poliuretanos Lignina-PBLH com um teor de lignina diferente, 2,5% para o Lignina-PBLH 2 e 7, 5% para o PBLH 6, para um mesmo Índice de NCO:OH 1,5 e poliuretano do PBLH.

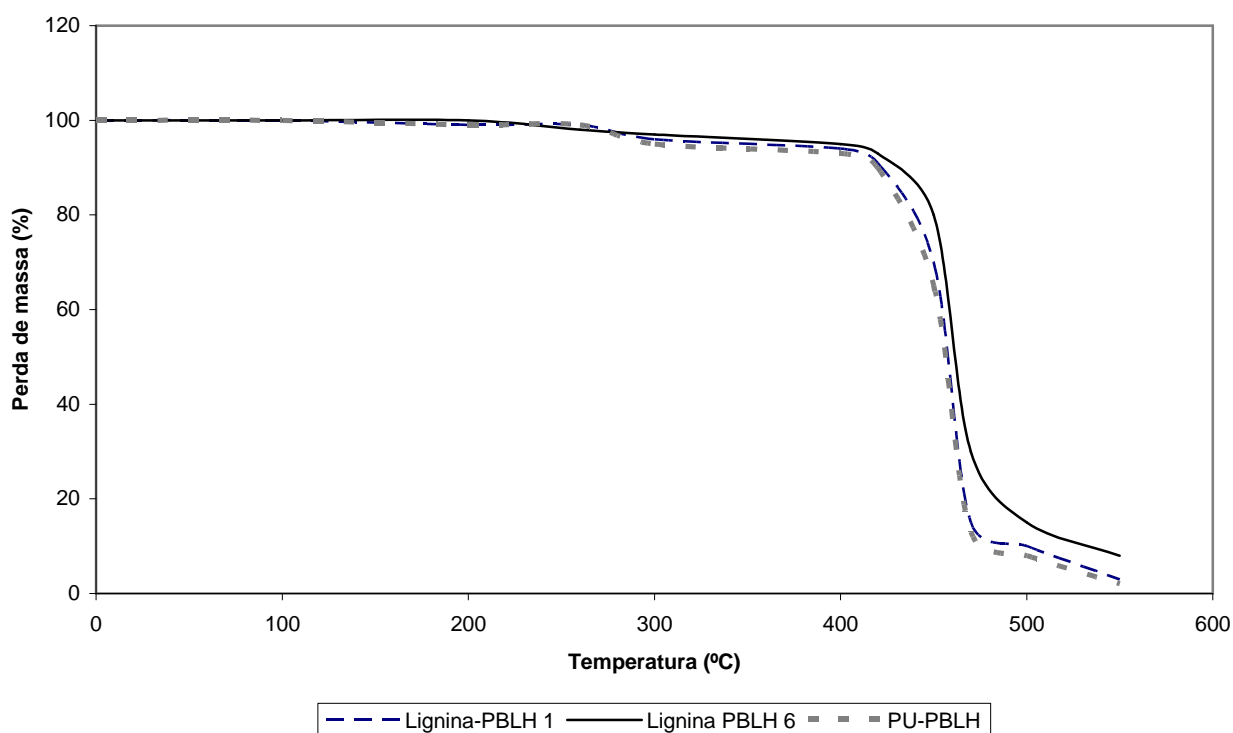


FIGURA 24 - COMPORTAMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLIURETANOS LIGNINA-PBLH, DOS EXPERIMENTOS 1 E 6 DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Neste caso podem ser observados três estágios de degradação iniciando em 260°C para o Poliuretano Lignina-PBLH do experimento 1 que tem na sua formulação menor quantidade de lignina, enquanto que o Poliuretano do experimento 6 com maior teor de lignina permaneceu estável até os 290°C, faixa na qual a primeira etapa de degradação ocorreu. A segunda etapa de degradação em ambos os casos é muito rápida, mais baixa até os 300°C e

continuou de forma muito rápida dos 400 até a temperatura de 470° C, para o poliuretano Lignina-PBLH 1. Para o caso do Poliuretano Lignina-PBLH a degradação rápida iniciou nos 420°C e foi até os 500°C. Esta etapa corresponde a quebra das ligações uretano (SANJAUV et al., 2001).

A terceira etapa da degradação ocorreu depois dos 500°C que corresponde à quebra das cadeias do PBLH da lignina. Porém, para o poliuretano com maior teor de lignina a terceira etapa de degradação ocorreu mais devagar devido à presença dos entrecruzamentos gerados. Isto pode ser observado quando comparado com a curva de degradação do PU-PBLH sem lignina, no qual ocorreu uma perda de massa mais rápida.

Para o caso dos Poliuretanos Lignina-PEG o comportamento da estabilidade térmica é mostrada na FIGURA 25, onde é possível apreciar três etapas de degradação idêntica ao caso dos poliuretanos Lignina-PBLH. Para estes poliuretanos obtidos com diferente teor de lignina 2,8% para o Lignina-PEG 5, 17,07% para o Lignina PEG 7, e 10% para o Lignina-PEG 8, todos com um mesmo índice de NCO:OH de 1,8.

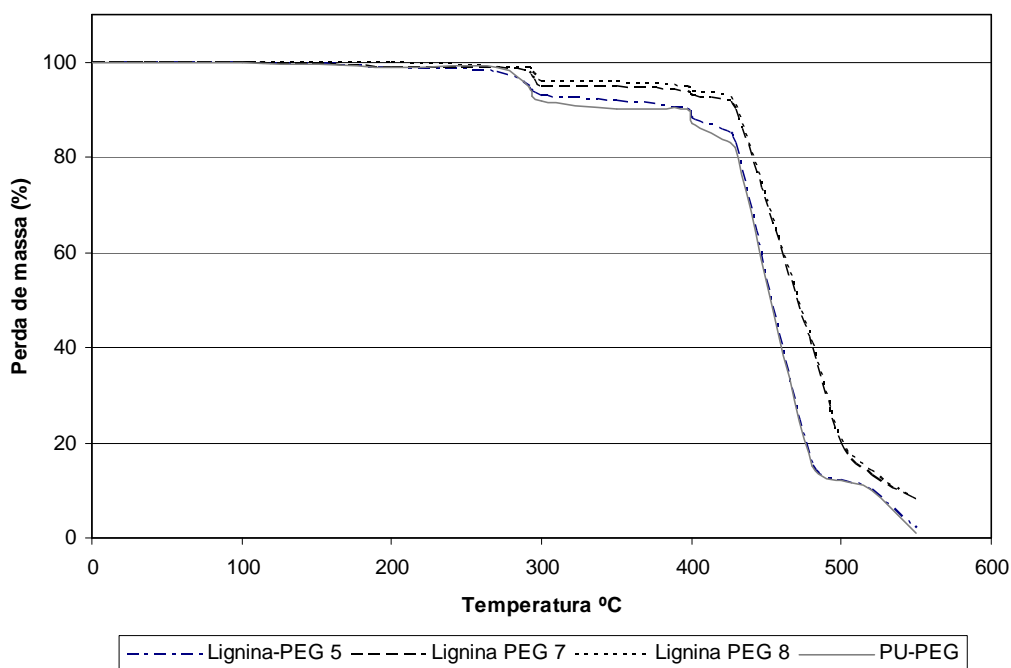


FIGURA 25. COMPORTAMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DOS POLIURETANOS LIGNINA-PEG, DOS EXPERIMENTOS 5, 7 E 8 DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.

Para estes tipos de poliuretanos é possível observar que a degradação iniciou um pouco antes dos 200°C com perdas de massa baixas, possivelmente pelo solvente residual. Porém, a degradação ocorreu dos 260°C até os 300°C, com uma perda de peso de 5%.

A segunda etapa degradativa iniciou aos 400°C e foi até 465°C, esta etapa foi a mais rápida com perda de peso acelerada, gerada como já se mencionou anteriormente, com a quebra das ligações uretano. Embora para os três casos a tendência seja similar, o teor de

lignina influencia esta etapa, pois para maiores teores de lignina a degradação ocorreu mais devagar, porém na faixa de 10% a 17% de lignina esta diferença não foi significativa.

A terceira etapa ocorreu após 470°C e foi até os 500°C, novamente influenciada pelos entrecruzamentos gerados pela lignina na formulação do poliuretano o que indica uma maior estabilidade térmica. Isto novamente pode ser observado com o comportamento da curva de degradação térmica do PU-PEG sem lignina.

4.8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL (DSC) DOS POLIURETANOS DE LIGNINA.

O comportamento dos poliuretanos de Lignina-PBLH em relação à sua estabilidade térmica (DSC) são apresentados na FIGURA 26. No termograma se observam três exotermas para os poliuretanos com maior teor de lignina em três faixas de temperatura a primeira de 250°-300°C, a segunda nos 300° a 450°C, e última aos 500° a 550°C. Estas três exotermas coincidem com as três etapas de degradação mostradas na análise de TGA. Porém, este poliuretano apresenta uma exoterma a mais na faixa dos 450°-460°C, possivelmente devido à decomposição da lignina, isto mostra que, para a degradação do Poliuretano Lignina-PBLH é necessária maior energia quando maior é o teor de lignina na formulação, indicando que é mais estável termicamente.

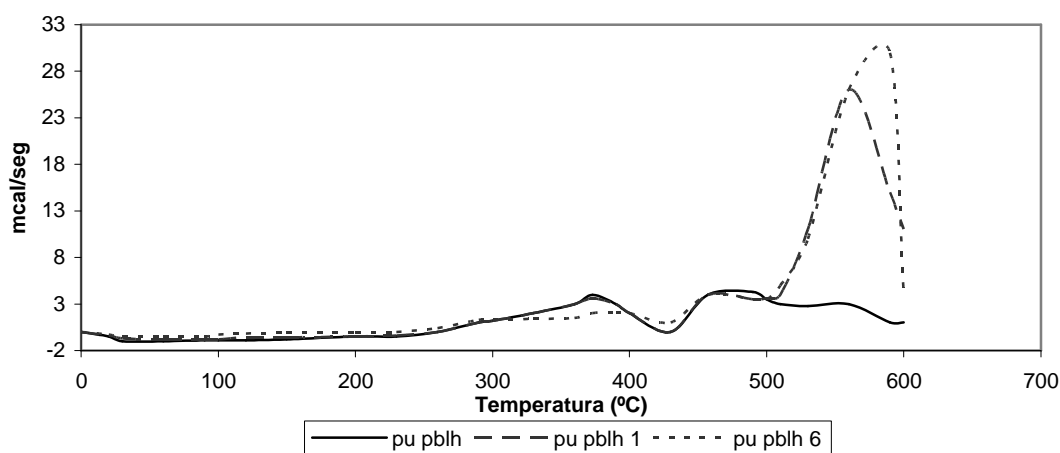


FIGURA 26. CURVAS DSC PARA O POLIURETANO LIGNINA-PBLH EM AR.

Para o caso dos poliuretanos de Lignina-PEG as curvas de DSC mostradas na FIGURA 27, apresentam três exotermas que conferem com a análise TGA nas faixas de 250°-300°C a primeira, de 300° a 450°C a segunda, e de 500° a 550°C a terceira. Porém, apresenta uma quarta exoterma nos 457°-460°C provavelmente devido à degradação da lignina. Neste caso particular, os poliuretanos Lignina-PEG são termicamente mais estáveis, já que é requerida uma maior quantidade de energia para sua degradação, indicando que o teor de lignina influencia na estabilidade, como conseqüência dos entrecruzamentos gerados por ela.

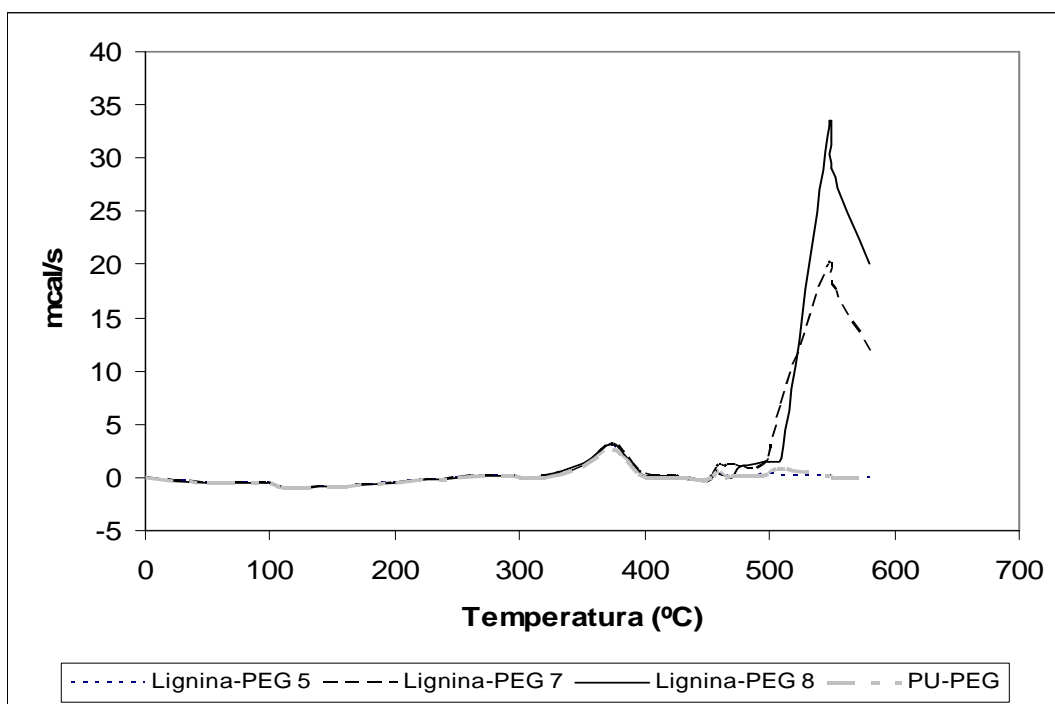


FIGURA 27 - CURVAS DSC PARA O POLIURETANO LIGNINA-PEG EM AR.

Assim os poliuretanos sintetizados com maior teor de lignina na sua formulação independentemente do polioliol utilizado podem ser mais estáveis termicamente falando, o que indica que a lignina pode ser geradora de entrecruzamento das cadeias no polímero de PU. Demonstrando que, os poliuretanos Lignina-PEG, pelo fato de conter um maior teor de lignina, são mais estáveis que os poliuretanos Lignina-PBLH.

4.9 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO E ADESÃO DOS POLIURETANOS.

4.9.1 Poliuretanos Lignina-PBLH.

Os resultados dos testes de tração dos filmes e adesão na madeira para os poliuretanos Lignina-PBLH são apresentados na TABELA 18, de acordo com o delineamento experimental apresentado na seção de materiais e métodos. Os dados mostrados na tabela são a média dos valores para as replicas.

TABELA 18 - MATRIZ DE RESULTADOS DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PU'S DE LIGNINA -PBLH.

Experimento	Lignina %	Índice NCO:OH	Tração (N)		Adesão MPa	
			Média	Desvio	Média	Desvio
1	2,50	1,50	3275	59	3,12	0,42
2	1,46	1,25	2813	45	2,68	0,18
3	2,50	1,00	2713	43	2,58	0,13
4	5,00	1,25	2504	78	2,38	0,09
5	5,00	1,25	2498	81	2,38	0,37
6	7,50	1,50	8632	78	8,22	0,24
7	5,00	1,25	2476	43	2,36	0,19
8	5,00	1,25	2546	51	2,42	0,22
9	7,50	1,00	6015	34	5,73	0,09
10	5,00	1,25	2523	67	2,40	0,35
11	5,00	0,89	980	58	0,93	0,08
12	5,00	1,60	10175	98	9,69	0,37
13	8,53	1,25	5432	42	5,27	0,20
PVA	----	----	3122	47	2,97	0,37

A análise estatística dos resultados indica para a variável tração que a quantidade de lignina incorporada no pré-polímero de PBLH tem influência significativa, enquanto que o índice de NCO:OH não apresenta nenhuma influência segundo a análise de regressão múltipla apresentado na TABELA 19 e a análise de variância (ANOVA), apresentado na TABELA 20.

TABELA 19 - ANÁLISE DE REGRESSÃO MÚLTIPLA PARA A TRAÇÃO DO PU LIGNINA-PBLH.

Parâmetro	Estimado	Erro	Estatístico	Valor P
Constante	-22684,7	24095,8	-0,94	0,3287
Índice NCO:OH	8091,37	17711,0	0,46	0,6575
Lignina	4075,05	1771,09	2,30	0,0442

TABELA 20 - ANÁLISE DE VARIANÇA ANOVA PARA A TRAÇÃO DE PU LIGNINA-PBLH

Fonte	Soma de Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	Valor P
Modelo	8,63 exp 8	2	4,31 exp 8	2,75	0,1117
Residual	1,57 exp 9	10	1,57 exp 8		

O r^2 obtido foi de 35,49%.

O resultado desta análise indica que existe relação entre a tração e o teor de lignina e o índice NCO:OH, porém não é muito confiável estatisticamente, já que o valor do P é maior do que 0,1 a um nível de confiança de 90%, porém aponta a tendência do comportamento. A equação que descreve o comportamento dessas variáveis é:

$$\text{Tração} = -22684,7 + 8091,37 \times \text{Índice NCO} + 4075,05 \times \text{lignina}$$

O diagrama de Pareto mostrado na FIGURA 28, mostra que, para o nível de significância de 90%, a quantidade de lignina e sua interação quadrática têm a maior influência na propriedade tração, contudo não para o índice NCO:OH, corroborando o resultado encontrado pela ANOVA e a análise de regressão anteriormente apresentados.

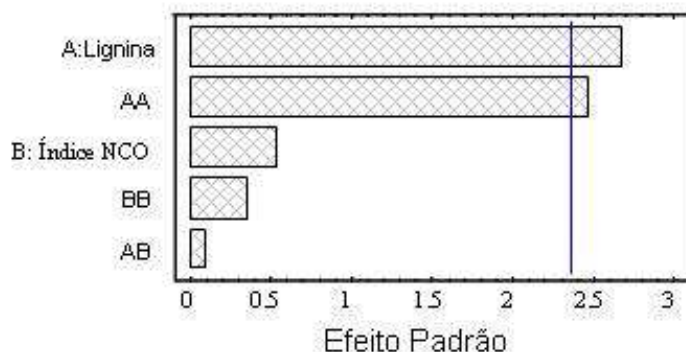


FIGURA 28 - DIAGRAMA DE PARETO PARA AS PROPRIEDADES TRAÇÃO DO PU LIGNINA-PBLH.

O comportamento da Tração está descrito pelo gráfico apresentado na FIGURA 29, na qual se pode observar que, quando a quantidade de lignina é incrementada, a tração apresenta um acréscimo, sempre que o índice de NCO:OH permaneça acima de 1.

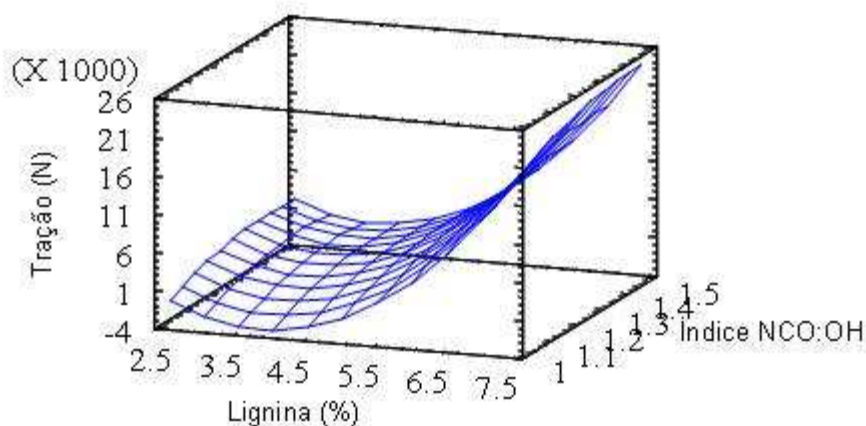


FIGURA 29 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TRAÇÃO VS TEOR DE LIGNINA E ÍNDICE NCO:OH.

É muito importante mencionar que, embora os filmes de PU's de lignina-PBLH não se formam de maneira homogênea, os resultados são satisfatórios e podem ser comparados com os obtidos por SANJAY SARKAR et al. (2001), eles produziram poliuretanos de lignina Alcell com PBLH obtendo tensões de 4000N para um teor de lignina de 5% e um Índice NCO:OH de 2.5, e observaram o mesmo comportamento obtido neste trabalho. Um maior teor de lignina e um Índice de NCO:OH incrementa a tração, até um determinado valor,

porém com quantidades maiores de lignina as propriedades de tração e adesão sofrem uma queda.

No que diz respeito à variável Adesão, as análises de regressão e variância apresentados nas TABELAS 21 e 22, respectivamente, indicam que o teor de lignina e o índice de NCO:OH são estatisticamente significativos.

TABELA 21- ANÁLISE DE REGRESSÃO MÚLTIPLA PARA RESPOSTA ADESÃO DOS PU,S DE LIGNINA-PBLH.

Parâmetro	Estimado	Erro	Estatístico	Valor do P
Constante	-8,73	3,55	-2,46	0,0338
Índice NCO:OH	7,71	2,61	2,95	0,0145
Lignina	0,59	0,26	2,258	0,0475

TABELA 22 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A ADESÃO DE PU LIGNINA-PBLH

Fonte	Soma de Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	Valor P
Modelo	47,12	2	23,56	6,90	0,013
Residual	34,13	10	3,41		

O r^2 obtido foi de 57,98%.

O resultado desta análise indica que existe relação entre a tração e as duas variáveis ensaiadas, já que o valor do P é menor do que 0,05, a um nível de confiança de 90%. A equação que descreve o comportamento dessas variáveis é:

$$\text{Adesão} = -8,73726 + 7,70925 \times \text{Índice NCO} + 0,589984 \times \text{lignina}$$

O diagrama de Pareto mostrado na FIGURA 30 mostra que, para o nível de significância de 90%, o Índice de NCO:OH tem maior influência, seguido pela quantidade de lignina e suas interações quadráticas sobre a propriedade de adesão corroborando com o resultado encontrado pela ANOVA e a análise de regressão.

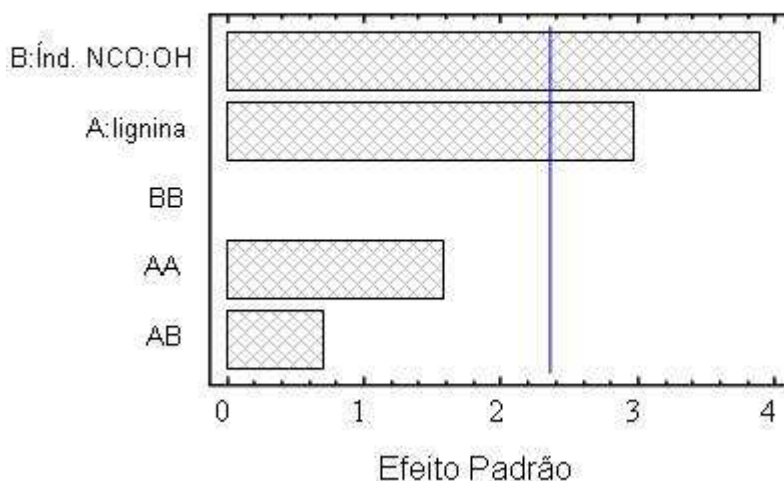


FIGURA 30 - DIAGRAMA DE PARETO PARA A PROPRIEDADE ADESÃO DO PU LIGNINA-PBLH.

O comportamento da adesão, está descrita pelo gráfico da superfície de resposta apresentada na FIGURA 31. É possível observar que, quando o teor de lignina e o Índice de NCO:OH são incrementados a adesão apresenta um acréscimo, sempre que o Índice de NCO:OH permaneça acima de 1,2.

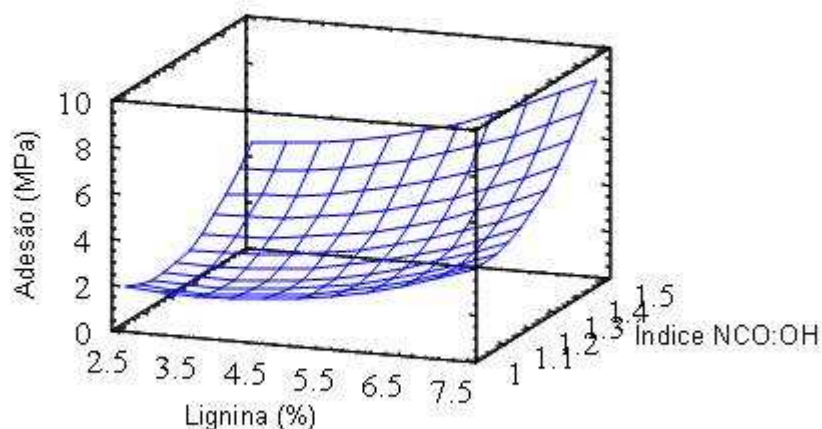
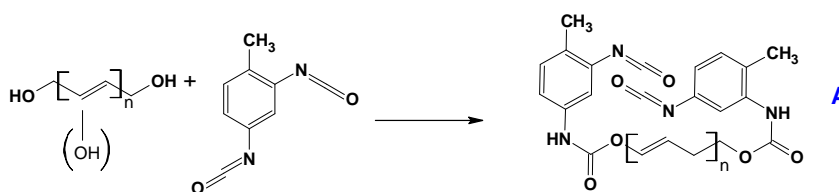
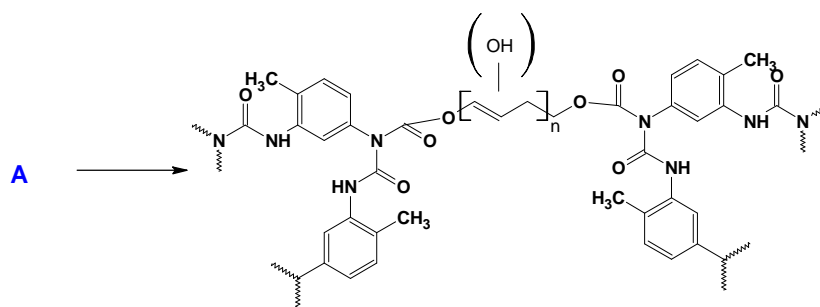


FIGURA 31 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA ADESÃO VS TEOR DE LIGNINA E ÍNDICE NCO:OH DO PU LIGNINA-PBLH.

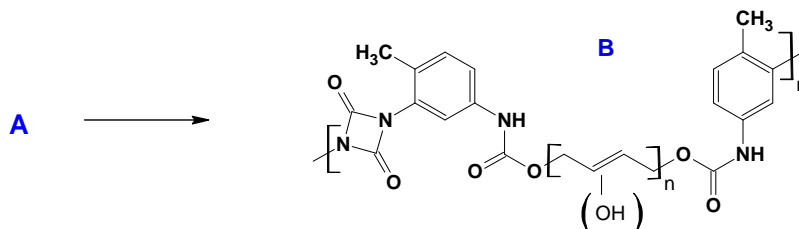
Se bem que o teor de lignina não influencia muito a força de adesão, mas o Índice NCO:OH sim, isto pode ser explicado conhecendo as reações envolvidas na formação de poliuretano apresentadas na FIGURA 32.



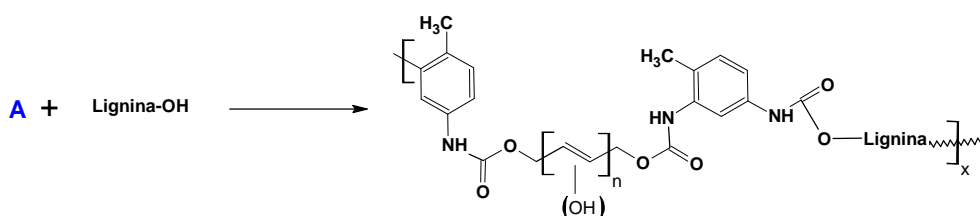
a) Formação do pré-polímero de PBLH-TDI



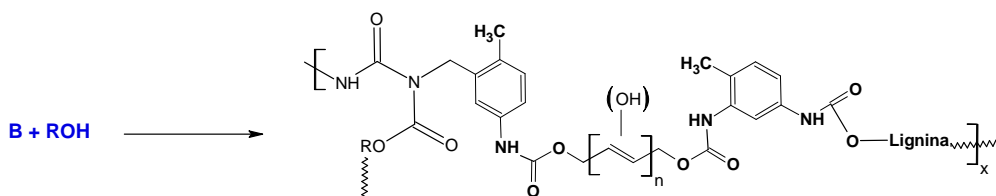
b) Formação dos uretanoides e extensão de cadeia partindo do composto A.



c) Inter-cruzamento de cadeias via formação de alofanatos.



d) Formação do co-polimero Lignina-TDI-PBLH.



e) Formação do co-polimero Lignina-PBLH entre-cruzado pela quebra do alofanato B.

FIGURA 32 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE PU LIGNINA PBLH (SANJAY E BASUDAM ; 2001).

Segundo as reações apresentadas, os PU's lignina-PBLH são entrecruzados isto confere boa resistência, incrementando o poder adesivo, inclusive superando ao adesivo PVA comercial testado, que tem uma resistência de 3000N, aproximadamente 2,8 MPa (ROGER TOUT, 2000). Porém o valor mais alto obtido foi para a formulação contendo 5% de lignina e Índice de NCO:OH de 1,6 com uma resistência a tração de 10175N e de adesão de 9,69 MPa, superando em três vezes o valor do PVA comercial utilizado como comparação para este trabalho e o reportado na literatura.

É de extrema importância fazer menção que a literatura faz referência à síntese de poliuretanos formulados com lignina Organosolv-PBLH, mas eles são analisados como polímero em si, porém não há referência de seu uso como adesivo para madeira.

4.5.2 Poliuretanos Lignina-PEG.

Na TABELA 23 são apresentados os resultados médios e desvio padrão dos tratamentos do delineamento experimental para os PU Lignina-PEG.

TABELA 23 - MATRIZ DE RESULTADOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PU'S DE LIGNINA- PEG.

Experimento	Lignina %	Índice NCO:OH	Tração (N)		Adesão (MPa)	
			Media	Desvio	Media	Desvio
1	10,00	1,80	7122	45	6,78	0,34
2	10,00	1,80	7089	34	6,75	0,25
3	5,00	2,20	7945	37	7,56	0,28
4	10,00	1,80	7065	32	6,73	0,09
5	2,92	1,80	4364	21	4,15	0,22
6	5,00	1,40	925	18	0,88	0,03
7	17,07	1,80	5340	18	5,08	0,02
8	10,00	1,80	7105	26	6,76	0,22
9	10,00	1,23	640	09	0,61	0,03
10	15,00	1,40	2110	32	2,01	0,06
11	10,00	2,36	9990	67	9,51	0,31
12	10,00	1,80	7090	59	6,75	0,20
13	15,00	2,20	5280	62	5,03	0,41
PVA	---	---	3122	47	2,97	0,37

A análise estatística dos resultados indica que, para a variável tração a quantidade de lignina incorporada e o Índice de NCO:OH no poliuretano Lignina-PEG apresentam influência significativa. Segundo a análise de regressão múltipla TABELA 24 e de variância (ANOVA) apresentado na TABELA 25.

TABELA 24 - ANÁLISE DE REGRESSÃO MÚLTIPLA PARA A TRAÇÃO DO PU LIGNINA-PEG.

Parâmetro	Estimado	Erro	Estatístico	Valor P
Constante	-7600,88	2934,49	-2,59	0,0269
Índice NCO:OH	7316,5	1471,21	4,97	0,0006
Lignina	- 2,52856	117,69	-0,021	0,9833

TABELA 25 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA ANOVA PARA A TRAÇÃO DE PU LIGNINA-PEG

Fonte	Soma de Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	Valor P
Modelo	6,85 exp 7	2	3,42 exp 7	12,37	0,002
Residual	2,77 exp 7	10	2,77 exp 6		

O r^2 obtido foi de 71,21%.

O resultado desta análise indica que, existe relação entre a tração, o teor de lignina e o Índice NCO:OH, com um grau de ajuste maior, isto é resultado da uniformidade dos filmes de PU. O valor do **P** é menor do que 0,1 para um nível de confiança de 99%, pelo que a equação seguinte, descreve o comportamento dessas variáveis, representando bem a tendência que segue esta propriedade:

$$\text{Tração} = -7600,88 + 7316,5 \times \text{Índice NCO} - 2,52856 \times \text{lignina}$$

O diagrama de Pareto mostrado na FIGURA 33, mostra que para o nível de significância de 99%, o Índice de NCO:OH tem a maior influência na propriedade tração, não sendo o mesmo para o teor de Lignina, corroborando com os resultados encontrado pela ANOVA e a análise de regressão.

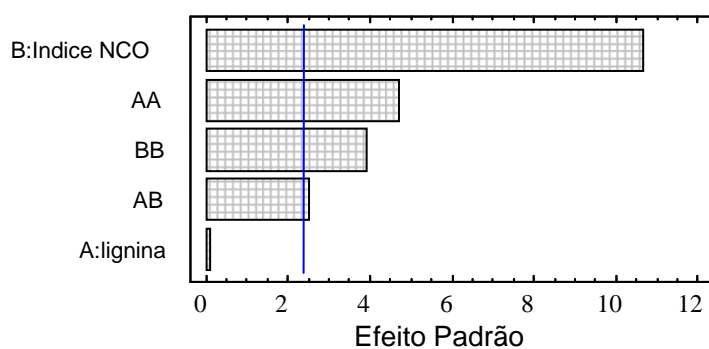


FIGURA 33 - DIAGRAMA DE PARETO PARA AS PROPRIEDADES TRAÇÃO DO PU LIGNINA-PEG.

O comportamento da tração está descrita pelo gráfico da superfície de resposta apresentado na FIGURA 34, no qual se pode observar que, quando a quantidade de lignina aumenta, não se tem acréscimo significativo na tração, embora o Índice de NCO:OH apresente uma influência marcante, sempre que esteja acima de 1,7, e o teor de lignina permaneça entre 5 e 11%.

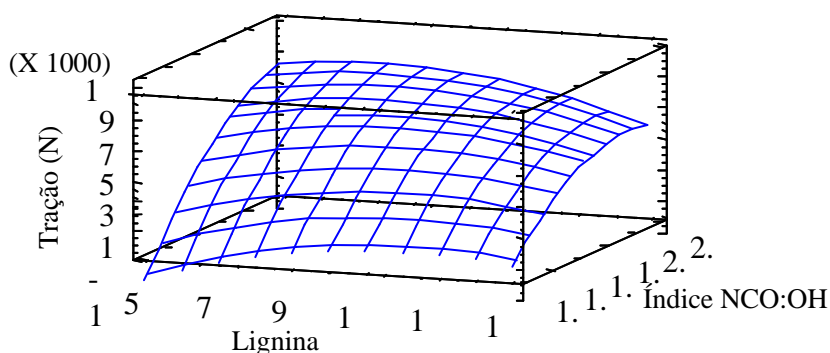


FIGURA 34 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA TRAÇÃO VS TEOR DE LIGNINA E ÍNDICE NCO:OH.

É muito importante mencionar que, embora os filmes de PU's de Lignina-PEG tenham se apresentado homogêneos, os resultados obtidos mostram a mesma tendência que os reportados por THRING et al. (1997), os autores produziram poliuretanos de Lignina Alcell com PEG de diversas massas molares, e diferentes Índices NCO:OH. Eles observaram que, para baixos teores de lignina as propriedades dos PU's não são boas, porém para valores de lignina entre 15 e 20% as propriedades foram aceitáveis; porém para teores maiores de 25%, o material obtido foi muito duro, mais frágil. No presente trabalho, encontrou-se que o teor de lignina não influi na tração, independentemente do Índice NCO:OH utilizado, comportamento contrário ao reportado pelos autores, porém deve-se considerar que as características da lignina são diferentes e o PEG utilizado tem massa molar molecular 400. A coincidência dos resultados em ambos trabalhos, demonstra que é possível controlar o desempenho dos filmes de PU's regulando as massas molares do PEG e da lignina, além de seus teores na formulação, para conseguir desta forma, um PU com características específicas para um determinado uso.

No que diz respeito à variável Adesão as análises de regressão e variância apresentados nas TABELAS 25 e 26 respectivamente, indicam que o Índice de NCO:OH é estatisticamente significativo.

TABELA 26 - ANÁLISE DE REGRESSÃO MÚLTIPLA PARA RESPOSTA ADESÃO DOS PU'S DE LIGNINA-PEG.

Parâmetro	Estimado	Erro	Estatístico	Valor do P
Constante	-7,31	2,68	-2,73	0,0212
Índice NCO:OH	6,96	1,34	5,18	0,0004
Lignina	-0,002	0,11	-0,021	0,9831

TABELA 27 - ANÁLISE DE VARIANÇA ANOVA PARA A ADESÃO DOS PU'S
LIGNINA-PEG.

Fonte	Soma de Quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	Valor P
Modelo	62,087	2	31,04	13,45	0,0015
Residual	23,07	10	2,31		

O r^2 obtido foi de 72,90%.

Segundo o resultado desta análise, existe relação entre a tração e as duas variáveis ensaiadas, já que o valor do **P** é menor do que 0,01, a um nível de confiança de 90%. A equação de descreve o comportamento dessas variáveis é:

$$\text{Adesão} = -7,31233 + 6,96451 \times \text{Índice NCO} - 0,00233167 \times \text{lignina}$$

O diagrama de Pareto mostrado na FIGURA 35, indica que para o nível de significância de 99% o Índice de NCO:OH tem maior influência, seguido pela quantidade das interações quadráticas de ambas variáveis sobre a propriedade de adesão, corroborando o encontrado pelo análise de regressão, onde o valor do P para a lignina é maior do que 0,01.

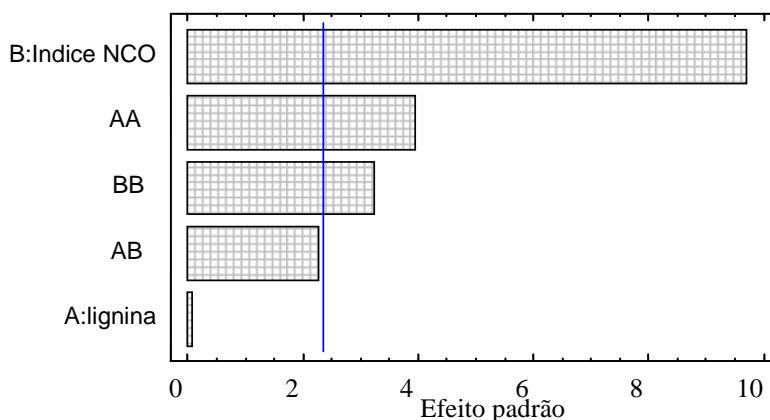


FIGURA 35 - DIAGRAMA DE PARETO PARA A PROPRIEDADES ADESÃO DO PU
LIGNINA-PEG.

O comportamento da adesão, está descrito pelo gráfico da superfície de resposta apresentada na FIGURA 36. Na qual é possível observar que, o teor de lignina não é significativo, enquanto que quando o Índice de NCO:OH é incrementado a adesão apresenta um acréscimo, sempre que o Índice de NCO:OH permaneça por acima de 1,7, e teores de lignina de 5 a 10%, depois do qual o poder adesivo diminui.

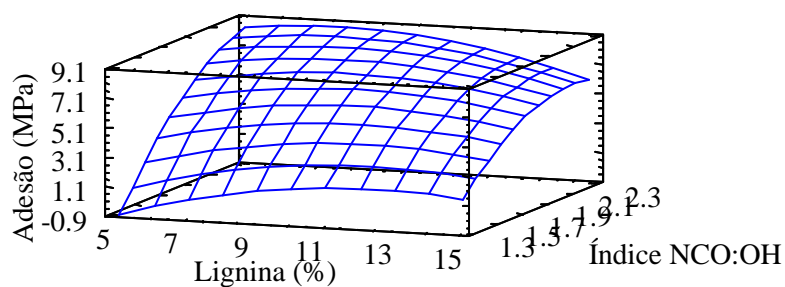
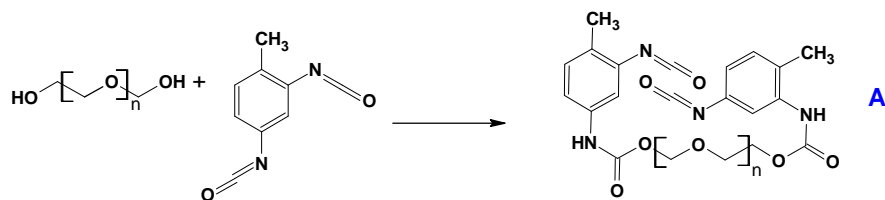
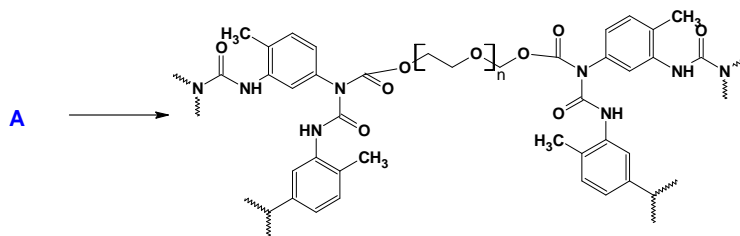


FIGURA 36 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA ADESÃO VS TEOR DE LIGNINA E ÍNDICE NCO:OH.

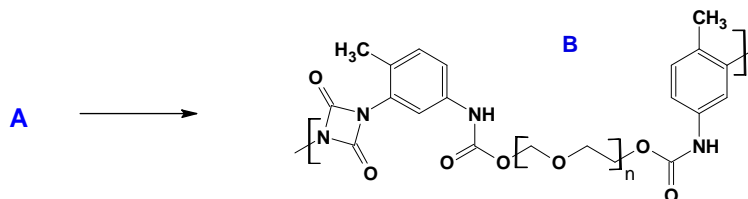
As reações possíveis que envolvem a síntese do poliuretano de Lignina-PEG estão apresentadas na FIGURA 37.



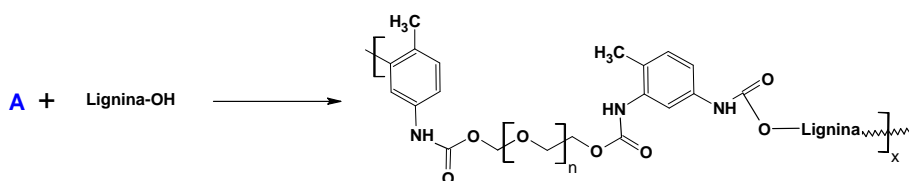
a) Formação do pré-polímero de PEG-TDI



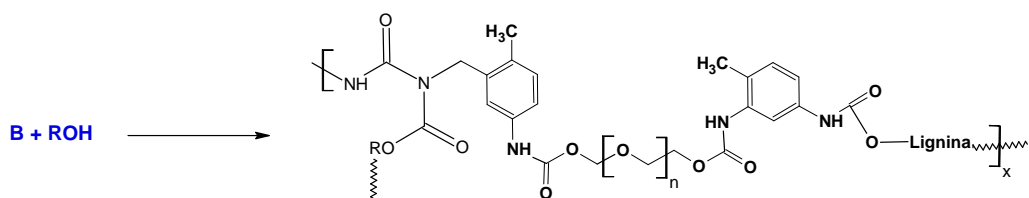
b) Formação de uretanoides e extensão de cadeia partindo do composto A.



c) Inter-cruzamento de cadeias via formação de alofanatos.



d) Formação do co-polímero Lignina-TDI-PEG.



e) Formação do co-polímero Lignina-PEG entre-cruzado pela quebra do alofanato B.

FIGURA 37 - REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE PU LIGNINA PEG.

Segundo as reações apresentadas, os PU's de Lignina-PEG são entrecruzados. Isto confere resistência muito próxima das obtidas para os PU's Lignina PBLH. O excesso de NCO na formulação gera ligações com os componentes da madeira. Isto melhora ainda mais o poder adesivo, inclusive superando ao adesivo PVA comercial testado, que tem uma resistência de 3000N, aproximadamente 2,8MPa, porém um excesso de grupos NCO gerou espuma pela presença de umidade nos corpos de prova colados com este material, como se mostra na FIGURA 38.



FIGURA 38 - FORMAÇÃO DE ESPUMA PELO EFEITO DA UMIDADE DO CORPO DE PROVA.

Os PU's de Lignina-PBLH e Lignina-PEG são diferentes em aparência a olho nu, os segundos resultam em filmes mais homogêneos e translúcidos menos viscosos facilitando a sua aplicação sobre a superfície de madeira a colar corpo de prova.

Para obter a mesma viscosidade com os PU's de PBLH é necessário manter uma maior quantidade de solvente, o que implica em problemas na manufatura. Outra vantagem apresentada pelos PU's de Lignina-PEG é que o solvente no final está quase ausente, já que a reação de síntese é realizada a 60°C por um período de 3 horas o que ajuda a evaporar o solvente, deixando o PU pronto para seu uso sem tratamento nenhum. Os tempos de cura de ambos os tipos de PU's a temperatura ambiente são semelhantes, em média 24 horas.

Nas FIGURAS 39 e 40, são mostrados dois corpos de prova padrão, nos quais pode se observar a superfície da madeira colada. O PU aplicado neste teste não é muito adequado como adesivo para madeira, pois que antes de o adesivo descolar, deve haver a quebra da superfície das peças coladas, como previsto pela norma ASTM D950. Isto acontece com adesivos que apresenta uma resistência de colagem inferior a 3 MPa, como para o resultado obtido neste trabalho.



FIGURA 39 - SUPERFÍCIE DO CORPO DE PROVA SEM FALHA NA MADEIRA.

Na FIGURA 40 a seguir, é mostrado um ensaio de adesão como determina a norma, na qual durante o teste de duas peças de madeira coladas com um adesivo, a superfície do material deve ser arrancada antes de haver descolamento na linha de cola do adesivo. Isto acontece para adesivos com resistências superiores a 3MPa.



FIGURA 40. SUPERFÍCIE DO CORPO DE PROVA COM DESPRENDIMENTO NA MADEIRA.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.

O processo Organosolv demonstrou ser uma alternativa viável para a obtenção de polpa celulósica de baixo número de Kappa e rendimento similar ao obtido por processos de cozimento tradicionais como o Kraft, para os cavacos de madeira de *Eucalyptus dunnii*.

O rendimento de extração de lignina Organosolv obtido no processo em duas etapas foi de 90,3% de eficiência. Não foi encontrada na literatura consultada nenhuma referência sobre o rendimento de separação de lignina, pelo processo em duas etapas. Podemos considerar-lo com grande potencial para este fim. Adicionalmente a isto o produto extraído, além de ser livre de enxofre, apresentou características adequadas para desenvolver produtos de maior valor agregado.

A lignina Organosolv de *Eucalyptus dunnii* mostrou um maior teor de grupos hidroxila, 33,58% maior do que sua equivalente Kraft e 37,16% mais elevado do que a lignina Kraft de *Pinus taeda* spp; o que faz deste material, um bom candidato para a síntese de poliuretanos.

A lignina organosolv foi totalmente solúvel na mistura dos solventes THF e DMF em proporção de 2:1. Embora seja solúvel em DMF puro, esta mistura permite uma evaporação do solvente mais rápida e preparação dos PU's em tempo de cura a temperaturas baixa.

Os filmes de Poliuretano Lignina-PBLH, não resultaram uniformes, apresentando separação de fases, devido provavelmente a sua massa molar do PBLH elevada. Além de não ser totalmente linear pelo que gera reações de entrecruzamento, de forma que confere boas propriedades como adesivo para madeira, sendo três vezes superior ao PVA.

As formulações de poliuretano Lignina-PBLH são influenciadas pelo índice de NCO:OH utilizado e pelo teor de lignina. Porém a teores acima de 7,5 ou Índice de NCO:OH menores de 1,5 as propriedades de tração e adesão diminuem.

Os Poliuretanos de Lignina-PEG resultaram uniformes, sem separação de fases. Porém, eles foram aproximadamente 2% mais fracos em poder adesivo do que os seus similares de PBLH, mas com um poder adesivo, três vezes superior do que o PVA. A grande vantagem dos poliuretanos lignina-PEG é a possibilidade de utilizar um maior teor de lignina (acima de 10%), pelo que podem ser mais baratos.

Termicamente falando os Poliuretanos produzidos com Lignina-PEG são mais estáveis na sua estrutura, comparados com os produzidos com PBLH. No entanto é importante controlar o Índice de NCO, já que um excesso provoca geração de espuma durante a colagem de peças de madeira.

A lignina organosolv de *Eucalyptus dunnii* separada de um processo Organosolv em duas etapas tem boas possibilidades de ser aproveitada para a geração de poliuretanos adesivos para madeira.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar provas de biodegradabilidade dos Poliuretanos com lignina.

Formação de compósitos de madeira.

Experimentar outros pólios de fontes naturais como os obtidos pela modificação de óleos vegetais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ABIQUIM, **Memória estatística 2005**; disponível em www.abimiq.org.br .
- ADLER, E.; HERNESTAM, S.; WALLDEN, I. Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. **Papperstidn**, 61, 64-67; 1948
- ADLER, E. Lignin Chemistry: Past, Present, and Future. **Wood Science Technology**, 11, 169-218; 1977
- AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL disponível em <http://www.polyurethane.org>, 2007
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTINGS AND MATERIALS. (ASTM) D 905-98, **Standard test method for strength properties of adhesives bonds in shear by compression loading**.
- AZIZ, S.; MC DONOUGH, T.J.; THOMSON, N.; DOSHI, M.R. Solvent pulping: promise and programs. **Tappi Journal**, 71 (2): 251-256, 1988.
- CARPIN, M.; BARRICHELO, L. E. Variabilidade da densidade da madeira de *Eucalyptus* spp. Congresso Latino Americano de Celulose e Papel 3; **Anais**, São Paulo ABTCP, 1983, p 127-137.
- CIOBANU, C.; M. UNGUREANU; L. IGNAT ; D. UNGUREANU ; V.I. POPA. Properties of lignin-polyurethane films prepared by casting method. **Industrial Crops and Products**, 20, 234-241, 2004
- CHEN,C.L. 1992 Determination of total and aliphatic hydroxyl groups, In: **“Lignin chemistry”**. Lin, S.Y.; Dence, C.W. (editors) Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 1992.
- COOK, P.M.; SELER, T.Jr. Organosolv lignin-modified phenolic resins. In: **Lignin: properties and materials**. American Chemical Society, Symposium Series N° 397, 324-333, 1989

- DAHLMANN, G.; SCHROETER, C. The Organocell process. Pulping with the environment in mind. **Tappi Journal**, 73 (4), 237-240, 1990.

- EKMAN, K.H.; LINDBERG, J.J. Origin of the infrared bands in the 1720 cm⁻¹ region in lignins". **Paperi ja puu**, 42 (1), 21-22, 1960.

- FECKL, J.; EDEL, E. Organosolv pulping with addition of alkali procedure and products In: **Proceedings 4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry**, ISWPC, Paris, 27-30 April, 369-372, 1987.

- FERNÁNDEZ LAVEZZO E.; R. RIVERA PRADO; B. BECERRA; J. TURRADO SAUCEDO; ANZALDO HERNÁNDEZ J.; R. SANJUÁN DUEÑAS. Evaluación de Eucalyptus procedentes de plantaciones técnicas para producción de pulpa papelera; In: **Parte I Fibras ATCP**. México, XXXVII, n° 1, 40-50, 1999.

- FORSS, K.G.; FUHRMANN, A. Finnish polywood, particleboard, and fiberboard made with a lignin-base adhesive. **Presto Products Journal**, 29, (7) 39-43, 1973.

- GARCÍA, H.F.; MARTÍN, J.F.; RODRÍGUEZ, J.J. Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química. **Ingeniería Química**, Octubre, 249-254, 1984.

- GLASER, W.G. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. **Forest Products Journal**, 31 (3), 24-29, 1981.

- GOSSELINK; R.J.A.; A. ABÄCHERIL; H. SEMKE; R. MALHERBE; P. KÄUPER; A. NADIF; J.E.G. van DAM. Analytical protocolus for characterization of sulfur-free lignin. **Industrial Crops and Products**, 19, 271-281, 2004.

- GONÇALVES, ADILSON R.; PRISCILA BENAR. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, 79, 103-111, 2001.

- GOYAL, G.C.; LORA, J.H.; PYE, E.K. Autocalized organosolv pulping of hardwoods: effect of pulping conditions on pulps properties and characteristics of soluble and residual lignin. **Tappi Journal**, 75 (2), 110-116, 2002.

- HARKIN, J.M. Methods of attacking the problems of lignin structure; In: **Advances in photochemistry**, Noyes,W.A. (editor), II, 35-75, 1966.

- HARRISON, A. Repap produce high-quality Pulp al Nexcastle with Alcell Process. **Pulp and Paper**, 65 (2), 116-119, 1991.

- KATZEN, R.; FREDERICHSON, R.; BRUSH, B.F. The alcohol pulping and Recovery Process. **CEP 1980**, February , 62-67, 1980.

- KIRCI, H.; BOSTANCI, S.; YANLINKILIN, M.K. A new modified pulping process alternative to sulfate method alkaline-sulfite-anthraquinone-ethanol ASAE). **Wood Science and Technology**, 28 (2), 89-99,1994.

- KIRK and OTHMER, “**Encyclopedia of Chemical Technology**”. Third edition, vol, 8, 175, 616, v. 13 p. 790,1984.

- LAI, Y.Z.; SARKANEN, K.V. Structural Variation in dehydrogenation polymers of coniferyl alcohol. **Cellulose Chemistry and Technology**, 9; 239-245, 1971

- LIN, S.Y.; LIN, I.S. Lignin. **Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry**. Fifth, completely revised edition. Editora VCH, A15, 305-315, 1990.

- LINDNER, A.; WEGENER, G. Characterization of lignin from Organosolv pulping according to the Organocell process. Part 3: Molecular Weight Determination and Investigation of Fractions isolates by GPC. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 10, (3), 331-350, 1990.

- LORA, H.L; AZIZI, S. Organosolv pulping, a versatile Approach to Wood Refining. **Tappi Journal**, 68, (8), 94-97, 1985.

- LORA, J.H.; PYE, E.K.; WINNER, S.R. Industrial scale alcohol pulping AIChe Proceedings, In: **Forest Products Symposium**, 1989-1990, 35-39, 1992.

- LU, Q.W.; HOYE, T.R.; MACOSKO, C.W. Reactivity of common functional groups with urethanes: models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends. **Journal of polymer science, Part A: Polymer chemistry**, 40, (14), 2310-2328, 2002.

- MAÎTRE A.; PERDIX A. **Isocyanates”**: **EMC-Toxicologie Pathologie**. 1, 186-193, 2004.

- NACEUR MOHAMED BELGACEM, ANNE BLAYO, ALESSANDRO GANDINI. Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints”. **Industrial Crops and Products** 18, pág. 145-153, 2004.

- NI, Y.; HU, Q. ALCELL lignina solubility in ethanol-water mixtures. **Jornal of Applied Polymer Science**, 57, 1441-1446, 1995.

- NIMZ, H. *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*. Pizzi, A. Ed.; Marcel Dekker, editors Inc.: New York, NY, 247-288, 1983.

- NORTHEY, R.A. Low cost uses of lignin in materials and chemicals from biomass. **American Chemistry Society**, Symposium Series n° 476, 146-175, 1988.

- PAN, X.; PLA, F.; LANCHENAL, D.; LAPIERRE, C.; MONTIER, B. Structure and reactivity of spruce mechanical pulp lignins. Part II. Organosolv fractionation of lignin in a flow-through reactor. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 12 (3), 279-298, 1992.

- PETTY, G. “ Canadians pioneer a small-scale pulp mill. **Paper Technology**, 30, (2), 10-13, 1989.

- PYE, E.K.; LORA, J.H. The Alcell process. A proven alternative to Kraft Pulping. **Tappi Journal**, 74 (3), 113-118, 1991.

- RODRÍGUEZ, F.; GILARRANZ, M.A.; OLIET, M.; TIJERO, J. Pulping of lignocellulosics by organosolv processes. **Recent Researches Developments in Chemical Engineering**, 2, 9-47, 1988.

- ROGER TOUR. A review of adhesives for furniture. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 20, 269-272, 2000.

- SANJUÁN, R.; RIVERA, J.; FUENTES, F. Evaluation of adhesive mixture of phenol-formaldehyde and organosolv of sugarcane bagasse. **Holz als Roh-und Werkstoff**, 57, 418, 1999.
- SANJUÁN R. **Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel**. Editor Agata, México, 170-173, 1997.
- SANTOSHI KUBO and JOHN F. KADLA. Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship between Thermal Properties, Chemical Structure, and Blend Behavior; **Macromolecules**, 2004.
- SANJAY SARKAR; BASUDAM ADHIKARI. Synthesis and characterization of lignin-HTPB copolyurethane, **European Polymer Journal**, 37, 1391-1401, 2001.
- SARKANEN, K.V.; LUDWING, C.A. **Lignins Occurrence, Formation, Structure and Reactions**. Willey Interscience, New York, 1971.
- SARKANEN, K.V. "Acid-Catalyzed Delignification of Lignocellulosics in Organic Solvents, **Progress in Biomass Conversion**, 2, 127-144, 1980.
- SARKANEN, K.V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi journal** 73, (10), 215-219, 1990.
- SELLERS, T.Jr; LORA; H.J.; OKUMA, M. Organosolv-lignin modified phenolic as strandboard binder I. Organosolv lignin and modified phenolic resin. **Mukuzai Gakkaischi**, 40 (10), 1073-1078, 1994.
- SENYO, WILLIEM C.; CREAMER, ALBERT W.; WU, CHIH F.; LORA JAIRO H. "The use of organosolv lignin to reduce press vent formaldehyde emissions in the manufacture of wood composites". **Forest Products Journal**, 46 (6) 73-77, 1996.
- SUPTIDO DAS, MICHAEL J. MALMBERG, CHARLES E. FRAZIER. Cure chemistry of wood/polymeric isocyanate (PMDI) bonds: Effect of wood species. **International Journal of Adhesion and Adhesives**; 27, 250-257, 2007.

- TECHNICAL ASSOCIATION PULP AND PAPER INDUSTRIES. **Test Methods**; 2005.

- THRING, R.W.; M.N. VANDERLAAN; S.L. GRIFFIN. Polyurethanes from Alcell lignin. **Biomass and Bioenergy**, 13 (3), 125-132, 1997.

- VILAR WALTER, **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3a. edição atualizada (2004), 400 páginas, Disponível em: www.poliuretanos.com.br.

- WOUT BOERJEN, JOHN RALPH, and MARIE BAUCHER. Lignin Biosynthesis". **Annual Review Plants Biology**, 54, 519-546, 2003.

- WILLIAMSON, P.N. Repap's ALCELL process: How it works and what it offers; **Pulp and Paper**, 88, (12), 47-49, 1987.

- YOUNG, J. Commercial Organocell Process come online at Kelhem Mill. **Pulp and Paper**, 66 (9), 99-102, 1992.