

## ADESIVOS DE POLIURETANO PARA A MADEIRA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA E GLICERINA LOIRA

FELIPE VAHL RIBEIRO<sup>1</sup>; MILENA DUARTE CHAGAS<sup>2</sup>; ANDREY PERERIA ACOSTA<sup>3</sup>; TÁBATA LARISSA CORRÊA PERES<sup>4</sup>; RAFAEL DE AVILA DELUCIS<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – felipe.vs.ribeiro@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – mi.chagas12@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – andreysvp@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – tabatalcorrea@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – rafael.delucis@ufpel.edu.br

### 1. INTRODUÇÃO

O poliuretano (PU) é um polímero versátil, podendo ser aplicado como adesivo, espuma, revestimento, entre muitos outros produtos (DELUCIS et al., 2018a). É majoritariamente composto por materiais derivados do petróleo, embora materiais derivados de fontes renováveis venham sendo estudados para essa aplicação. Dentre os componentes do PU, o polioli é o principal pois compõe de 60-70% do PU em peso (DELUCIS et al., 2018b). Nesse sentido, os normalmente empregados polióis poliéteres derivados do petróleo podem ser substituídos por óleos vegetais, o que tem sido investido por muitos autores ao redor do mundo. Estes estudos são motivados pelas vantagens econômicas, ambientais e sociais associadas ao uso de óleos comercialmente desprestigiados em aplicações de alto valor agregado (KERCHE et al., 2021).

O óleo de mamona (*Ricinus communis*) é rico ácidos graxos e hidroxilas, o que torna esse óleo atraente ao uso como polioli em PUs (DELUCIS et al., 2018b). Entretanto, o teor de hidroxilas do óleo de mamona (igual a 160 mg de KOH/g de óleo) é considerado baixo para muitas aplicações em PUs. A glicerina loira é um subproduto comercialmente desprestigiado gerado durante a produção do biodiesel. Sua utilização para a produção de produtos de PU vem sendo estudada através de processos químicos e físicos complexos e caros (CUI et al. 2017). Baseado nisso, neste estudo, diferentes quantidades de glicerina loira (resíduo da produção do biodiesel) foram incorporadas ao óleo de mamona a fim de gerar diferentes teores de OH e então produzir adesivos de PU para a madeira.

### 2. METODOLOGIA

Foram utilizados o óleo de mamona da marca Dinâmica, a glicerina loira doada pela empresa OleoPlan localizada em Veranópolis/RS e o metileno difenil diisocianato (p-MDI) adquiridos na empresa Polisystem, localizada em Porto Alegre/RS. Três diferentes misturas óleo de mamona:glicerina loira foram preparadas com os teores de 4:1, 3:1 e 2:1, as quais foram consideradas os três polióis em estudo. Os polióis foram caracterizados quanto ao teor de hidroxilas (conforme o fornecedor), viscosidade (copo Ford com orifício nº4), densidade, teor de umidade (conforme o fornecedor) e colorimetria (conforme escala Gardner).

O preparo do adesivo consistiu na mistura de cada polioli com o p-MDI, mantendo constante uma razão NCO/OH de 1,3. Para a caracterização dos adesivos, foi usado o teste do copo adaptado da ASTM D7487. Assim, o tempo de gel (*gel time*) foi corresponde ao período entre o início da mistura dos componentes e o momento em que houve uma mudança visual na cor (passou de bege para amarela) e na consistência da mistura. O tempo de superfície seca (*surface drying*

*time*) foi o período decorrido entre a adição do MDI e o momento em que uma haste de madeira sucessivamente inserida na superfície do adesivo deixou uma marca visível no mesmo. O tempo livre de aderência (*tack-free time*) correspondeu ao período entre o início da mistura dos componentes até o momento em que a haste de madeira não mais aderiu-se ao adesivo.

Esses adesivos foram aplicados a corpos de provas de dimensões de 5,1 x 5,4 x 2 cm<sup>3</sup> (tangencial x longitudinal x radial) de madeira de pinus (*Pinus elliottii*), cujas árvores foram cortadas entre 10 e 15 anos. O adesivo foi aplicado nas duas superfícies a serem coladas a uma gramatura de 200 g/m<sup>2</sup> e a prensagem ocorreu à temperatura ambiente e pressão de 0,33 kgf/cm<sup>2</sup> por 24 h. Essas amostras foram previamente preparadas com uma lixa d'água n°60 e, após a colagem, foram ensaiadas em cisalhamento a uma velocidade de 5 mm/min de acordo com a norma ASTM D905. Além disso, antes dos ensaios de cisalhamento, algumas amostras foram envelhecidas por imersão durante 24 h em quatro diferentes condições: água fria (30 °C), água quente (100 °C), solução ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 3 a 70 °C) e solução alcalina de NaOH (pH 13 a 70 °C). O plano lateral da linha de cola ainda foi avaliado em um microscópio ótico.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Características dos polióis

O teor de hidroxilas aumentou conforme houve o aumento de percentual de glicerina loira, o que era de se esperar pois essa propriedade foi calculada usando uma regra de três, em que o teor de hidroxilas da glicerina foi considerado igual a 1800 mg de KOH/g (Tabela 1). Além disso, foi considerada a composição da glicerina loira conforme o fornecedor (80% glicerol, 12% umidade e 8% cinzas). O mesmo comportamento foi observado para a viscosidade cinemática e para a viscosidade dinâmica. Isso provavelmente ocorreu, pois a viscosidade dos polióis é afetada pelo teor de hidroxilas, de modo que um aumento do teor de hidroxilas causa uma redução da viscosidade (DELUCIS et al., 2018a).

Tabela 1 – Propriedades físicas dos polióis.

	2:1	3:1	4:1
Teor de hidroxilas (mg de KOH/g)	582	480	416
Viscosidade cinemática (cSt)	969,84	873,69	835,23
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,042	1,016	1,019
Viscosidade dinâmica (cPs)	1008,65	888,26	851,35
Teor de umidade (%)	0,040	0,030	0,024
Cor (escala Gardner)	16	14	5

A densidade foi relativamente igual em todos os polióis. De acordo com Delucis et al., (2018a), a densidade dos polióis está relacionada com sua massa molar e, portanto, quanto maior a massa molar, maior a densidade. O mesmo comportamento foi observado em relação ao teor de umidade, o que era esperado pois a umidade do óleo de mamona foi desconsiderada, enquanto a umidade da glicerina (12%) foi contabilizada conforme orientações do fabricante. Quanto à coloração, quanto maior foi o teor de glicerina loira, mais escura foi a cor do poliól, sendo que todas as cores estiveram entre o amarelo do óleo de mamona e o marrom da glicerina.

Os parâmetros usados para monitorar a reação de polimerização dos adesivos estão mostrados na Tabela 2. Os tempos de gel, de superfície seca e de pega livre foram bem semelhantes numa comparação entre os polióis 3:1 e 4:1, o que indica que as variações no balanço óleo de mamona/glicerina loira não afetaram de modo perceptível esses parâmetros reológicos nessa comparação. As pequenas diferenças verificadas para os tempos de superfície seca e de pega livre sugerem que a maior quantidade de grupos OH no poliól 2:1 pode ter acelerado a formação de ligações cruzadas com os grupos NCO do p-MDI (DELUCIS et al., 2018a).

Tabela 2 – Propriedades reológicas dos adesivos.

	Tempo de gel	Tempo de superfície seca	Tempo de pega livre
2:1	8 min	1h 30min	8h 40min
3:1	10 min	1h 50min	9h
4:1	10 min	1h 50min	9h

A Figura 1 mostra que as linhas de cola formadas pelos adesivos 3:1 e 4:1 foram igualmente homogêneas com uma espessura aproximada de 50 µm. Já o adesivo 2:1 apresenta uma linha de cola mais espessa (cerca de 70-80 µm), embora igualmente homogênea. Essa diferença para o adesivo 2:1 provavelmente se deve a sua maior viscosidade, o que dificulta o molhamento e a penetração na superfície da madeira.



Figura 1 – Micrografias óticas das linhas de colas.

Os dados de cisalhamento mostraram que, quanto maior foi teor de hidroxilas do poliól, mais resistente foi a linha de cola formada. Portanto, houve um destaque para a formulação 2:1, que apresentou os maiores níveis de resistência, tanto para a condição não-envelhecida como após o envelhecimento. Esse resultado ainda indica que, embora a linha de cola formada pelo molhamento do adesivo 2:1 tenha sido mais espessa, o que indica uma menor taxa de espalhamento e ancoragem do adesivo na superfície da madeira, esse poliól originou uma adesão de melhor qualidade. Esse resultado provavelmente se deve à maior formação de ligações uretânicas entre os grupos OH do poliól e NCO do p-MDI para o adesivo 2:1 (CUI et al. 2017).

Tabela 3 – Resistências ao cisalhamento das linhas de colas.

Nomenclatura	2:1	3:1	4:1
Controle	4,67 ± 0,66	3,77 ± 1,65	3,42 ± 1,86
Água fria	4,43 ± 1,77	3,39 ± 0,56	2,91 ± 1,49
Água quente	4,30 ± 1,72	3,22 ± 1,41	2,62 ± 0,51
Solução ácida	3,55 ± 0,45	2,71 ± 1,19	2,33 ± 1,42
Solução alcalina	3,37 ± 1,35	2,58 ± 0,43	2,21 ± 1,13

Portanto, o adesivo 2:1 apresentou boa resistência hidrolítica, perdendo apenas 5,1% e 7,9% de sua resistência quando exposto à água fria e quente, respectivamente. Já as formulações 3:1 e 4:1 apresentaram perdas de 10% e 14,58% e 14,91% e 23,59%, respectivamente. Esses resultados indicam que quanto maior foi o teor de glicerina loira do polioli, maior foi a resistência inicial ao cisalhamento e também maior a resistência à perda de propriedades em água fria e quente. É de comum conhecimento que o PU apresenta baixa resistência em condições muito ácidas ou muito alcalinas, devido à hidrólise de ésteres e uretanos. As perdas de resistência em todos os casos estiveram entre 20% e 40%. Novamente, o adesivo 2:1 superou os demais adesivos, sendo seguido pelo adesivo 3:1. Por fim, é possível dizer que as resistências ao cisalhamento obtidas (próximas a 5 MPa) são similares a estudos análogos recentemente publicados (CUI et al. 2017; TENORIO-ALFONSO et al. 2022). Isso indica que as formulações estudadas são promissoras para geração de produtos competitivos no mercado de adesivos de PU para a madeira.

#### 4. CONCLUSÕES

O uso de adesivos de PU para a madeira à base de óleo de mamona e glicerina loira apresentaram boas condições tecnológicas com base nas propriedades físicas dos polióis e reológicas e mecânicas dos adesivos. O adesivo 2:1 teve destaque, de modo que essa proporção entre os constituintes pode ser indicada para produtos de madeira colada, como painéis de madeira reconstituída ou a colagem de madeira sólida.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CUI, S.; LUO, X.; LI, Y. Synthesis and properties of polyurethane wood adhesives derived from crude glycerol-based polyols. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 79, n. April, p. 67–72, 2017.
- DE AVILA DELUCIS, R. et al. Forest-based resources as fillers in biobased polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 3, p. 45684, 15 jan. 2018.
- DELUCIS, R. DE A. et al. Construction : Rigid Bio-based Polyurethane Foams for Sandwich Panels. **Encyclopedia of Polymer Applications**, p. 1–15, 2018.
- KERCHE, E. F. et al. Micro fibrillated cellulose reinforced bio-based rigid high-density polyurethane foams. **Cellulose**, v. 28, n. 7, p. 4313–4326, 2021.
- TENORIO-ALFONSO, A.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. Impact of the processing method on the properties of castor oil/cellulose acetate polyurethane adhesives for bonding wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 116, n. March, p. 103153, 2022.