

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 obteno de polpa celulósica Antraquina sulfito alcalino metanol

C₉: Unidade de fenilo-propano

CASE: Cobertura, adesivos, selantes e elastmeros

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 degradao

THF: Tetrahidrofurano

UV: Radiao ultravioleta