

Análises das propriedades do biopoliol de palha de milho para futuras aplicações em adesivos poliuretano

MAURICIO ALVES RAMOS¹; PATRICIA OLIVEIRA SCHMITT²; SILVIA HELENA FUENTES³; RAFAEL BELTRAME⁴

¹Universidade Federal de Pelotas – mauricioaramos@gmail.com

²Universidade federal de Pelotas – patricia.olimitt@gmail.com

³Embrapa Florestas- Laboratório Tecnologia da Madeira – silviahfuentes@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – beltrame.rafael@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O poliuretano (PU) é considerado um polímero utilizado em adesivos, espumas, revestimentos entre outros produtos, sendo compostos por derivados de petróleo. Entre os elementos que formam o PU, o biopoliol apresenta em torno de 60-70% de sua composição (DELUCIS et al. 2018).

Diante disto, materiais lignocelulósicos compostos principalmente por lignina, celulose, extrativos e hemicelulose, são recursos naturais e renováveis, geralmente coletada de resíduos agrícola, devido seu preço, disponibilidade e rapidez de produção, tornando-se alternativa devido ao esgotamento de combustíveis fósseis. Esses materiais são amplamente utilizados para produção de subprodutos de alto valor agregado, como biocombustíveis e produtos químicos (SATIADA et al. 2024).

Dentre as biomassas surge a palha de milho, considerada um resíduo agrícola abundante e de baixo custo, resultante da colheita do milho que, no último ano segundo a CONAB (2024) obteve uma produção nacional de 110 milhões de toneladas. Além de ser usada como fonte lignocelulósica também é utilizado como silagem para gado, adubo orgânico, biogás e revestimento para construção civil (SOUZA, 2023).

No processo de produção dos biopolióis, a conversão da biomassa, no caso a palha de milho, ocorre pelo método da liquefação. Método muito utilizado por ser um processo que utiliza baixas temperatura, pressão atmosférica, alto rendimento, solvente e catalisadores adequados, durante a liquefação a biomassa é misturada com os solventes e aquecida para ocorrer a despolimerização do material lignocelulósico (RAMOS et al. 2023).

O objetivo deste estudo é avaliar o impacto de diferentes catalisadores variando o tipo de glicerina na produção de biopoliol a partir de liquefação de palha de milho, para futuras aplicações em adesivos e espumas rígidas e elásticas de PU.

2. METODOLOGIA

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Propriedades Físicas da Madeira da Universidade Federal de Pelotas. Para o estudo foi utilizado palha de milho, coletada em uma plantação no interior de Pelotas/RS. Após a colheita da palha ela foi moída em moinho de facas (tipo Willey) (TAPPI T 264, 2007), peneirada com uma peneira de 60 mesh/ABNT e em seguida encaminhada para estufa com circulação de ar para secar e depois de seca foi acondicionada em câmara climatizada a 65 °C e 25% de umidade.

A liquefação do biopoliol foi obtida variando o tipo de glicerina e o catalisador. No primeiro momento foi realizada a liquefação com polietilenoglicol #400 (Dinâmica P.A.), glicerina bruta (doada pela OleoPlan/ Veranópolis-RS) variando o catalisador ácido láctico (Êxodo P.A.) e ácido sulfúrico (Synth P.A.) utilizando 3% para ambos catalisadores. Em outro momento foi realizada com glicerina (Synth P.A.) e ácido sulfúrico.

Os reagentes foram adicionados em balão 3 bocas e levados ao aquecimento até 160 °C, após chegar nessa temperatura foi adicionada 10 gramas de amostra e deixado sob refluxo por 1 hora. Logo depois, o balão foi encaminhado para o banho de gelo para cessar a reação, em seguida, o biopoliol já formado foi filtrado com auxílio de acetona (Êxodo P.A.) e depois foi rota-evaporador para recuperar a acetona.

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

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a liquefação do material lignocelulósico, as substâncias ácidas podem aumentar, devido às condições de reações de oxidação dos carboidratos e da lignina (El-barbary e Shukry, 2008). Os dados apresentados na Tabela 1, revelam os teores de ácidos de biopolióis em diferentes amostras, com valores específicos para PMGCAS (poliol com glicerina comercial e ácido sulfúrico) (86,38 mg KOH/g), PMGBAS (poliol com glicerina bruta e ácido sulfúrico) (66,36 mg KOH/g) e PMGBAL (poliol com glicerina bruta e ácido láctico) (19,06 mg KOH/g).

HU (2014) em seu estudo utilizando glicerina bruta e ácido sulfúrico, obteve valor de 19,5 mg KOH/g, valor abaixo (66,36 mg KOH/g) do encontrado nesse estudo. O aumento do índice de acidez dos biopolióis durante a liquefação, se dá principalmente pela oxidação dos polissacarídeos ou pela despolimerização dos componentes da biomassa (LEE et al. 2000). Já CUI et al. (2017) obteve valores variando de 1,06 a 6,05 mg KOH/g utilizando glicerina bruta, o alto valor de nA pode ser explicado pela composição da matéria prima, contendo lignina, sujeita a reações de oxidação. Da mesma forma, a palha do milho contém polissacarídeos que também são suscetíveis a oxidação. DANESHVAR et al. (2019) em seu processo de liquefação obteve valor variando de 24,12 a 70,12 mg KOH/g, teor abaixo ao encontrado neste estudo.

Tabela 1: Propriedades do produto liquefeito.

Poliol	nA (mg KOH/g)	nOH (mg KOH/g)	Viscosidade (mPa.s)
PMGCAS	86,38	414,09	40
PMGBAS	66,36	198,36	102

PMGBAL	19,06	393,06	148,5
--------	-------	--------	-------

*PMGCAS: polioli com glicerina comercial e ácido sulfúrico. PMGBAS: polioli com glicerina bruta e ácido sulfúrico. PMGBAL: polioli com glicerina bruta e ácido láctico. nA: número de ácidos. nOH: teor de hidroxilas.

Os grupos OH dos biopolíolis são essenciais para a produção do PU. Os valores de hidroxilas e do índice de acidez influenciam na resistência desses produtos (DANESHVAR et al. 2019). O biopolíoli liquefeito com glicerina bruta e ácido láctico (PMGBAL) obteve um número de hidroxila de 393,06 mg KOH/g, valor um pouco acima ao encontrado por (EL-BARBARY e SHUKRY, 2008) e abaixo (660,08 mg KOH/g) ao encontrado por SILVA et al. (2019) em seu estudo utilizando as mesmas condições de liquefação.

DANESHVAR et al. (2019) em seu estudo utilizando as mesmas condições de tempo, temperatura e concentração de catalisador (3%) obteve valor de 187,93 mg KOH/g valor semelhante ao encontrado para o biopolíoli PMGBAS (198,36 mg KOH/g) utilizando o mesmo catalisador. Já MISHRA et al., (2010) teve como resultado valores variando de 200 a 406 mg KOH/g utilizando ácido sulfúrico como catalisador, semelhante ao encontrado no biopolíoli PMGCAS de 414,09 mg KOH/g, valor similar ao encontrado por HILMI et al. (2023). Os melhores biopolíolis para uso em adesivos e espumas são aqueles que possuem valores de hidroxilas variando de 300 a 600 mg KOH/g (CATETO et al. 2009).

A viscosidade é considerada uma propriedade de suma relevância para o biopolíoli, por ser um fator importante em sua empregabilidade. SILVA et al., (2019) em seu biopolíoli, liquefeito com ácido láctico obteve valor de 148,8 mPa.s mesmo valor encontrado neste estudo para o biopolíoli PMGBAL (148,5 mPa.s). Para os biopolíolis liquefeitos com ácido sulfúrico os valores de viscosidade diminuíram para 40 e 102 mPa.s, esses valores são inferiores aos encontrados por RAMOS et al. (2023) e SILVA et al. (2019). Diante disto, verifica-se a necessidade de novos adesivos a base de biopolíolis para substituir os políolis derivados de fontes petroquímicas.

4. CONCLUSÕES

A partir dos biopolíolis obtidos com palha de milho, conclui-se que:

O biopolíoli utilizando glicerina bruta e ácido láctico apresentou propriedades como nA, nOH e viscosidade adequadas para a produção de adesivos e espumas de poliuretano.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CATETO, C.A; BARREIRO, M.F; RODRIGUES, A.E. BELGACEM, MN. Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 48 p. 2583-2589, 2009.

CONAB. **Safra de grãos 2023/2024 está estimada em 294,1 milhões de toneladas**. Conab, Brasília, 11 abr. 2024. online. Acessado em 23 set. 2024 Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/5478-safra-de-graos-2023-2024-esta-estimada-em-294-1-milhoes-de-toneladas>

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

DANESHVAR, S. BEHROOZ, R. NAJAFI, S. K, SADEGHI, G. M. M. Characterization of Polyurethane Wood Adhesive Prepared from Liquefied Sawdust by Ethylene Carbonate. **BioResources** v.14, p. 796-815, 2019.

DELUCIS, R. DE A. et al. Construction : Rigid Bio-based Polyurethane Foams for Sandwich Panels. **Encyclopedia of Polymer Applications**, p. 1–15, 2018.

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

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

HU, S. Acid-Catalyzed Biomass Polyurethane Foams and Polyols Crude Glycerol Liquefaction: Effects of Crude Glycerol Impurities. **Applied polymer** p.1-9. 2014.

Lee, SH, Yoshioka, M. e Shiraishi, N. Liquefaction of corn bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 78(1), 319-325. 2000.

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

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

SATIADA, G. B. D. A.; CARPIO, R. B.; GUERRERO, G. A. M.; DETRAS, M. C.M.; BAMBASE, M. E. Influence of alkali catalysts on product yield and Si-containing products from hydrothermal liquefaction of corn stover. **Heliyon** 10, p.1-19, 2024.

SOUZA, E. "**Transformando resíduos de milho em um material inovador de base biológica**" ArchDaily Brasil, 11 Dez 2023. Acessado 17 Set 2024. Disponível em :
<<https://www.archdaily.com.br/br/1010701/transformando-residuos-de-milho-em-um-material-inovador-de-base-biologica-cornwall-r>>

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