



EXPANSÃO SOB CONFINAMENTO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO COM POLIOL À BASE DE LIGNINA

Kelvin Techera Barbosa^{1,*}, Raphael Duarte Gimnecki¹, Otávio Bianchi¹, Cesar Liberato Petzhold³, Sandro Campos Amico¹ e Rafael de Avila Delucis²

¹ PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil.
kelvintecherabarbosa@gmail.com; raphael.gimnecki@gmail.com;
otavio.bianchi@ufrgs.br; amico@ufrgs.br

² PPGCEM, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, Brasil.
rafael.delucis@ufpel.edu.br

³ IQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil.
petzhold@iq.ufrgs.br

**Autor correspondente*

RESUMO

Este estudo investigou a utilização de polioli de lignina Kraft na produção de espuma rígida de poliuretano (RPUF) e a expansão sob confinamento como estratégia para incrementar suas propriedades. Para a produção do polioli, a lignina Kraft em pó foi incorporada (15 m%) a uma mistura 4:1 de PEG-400 e glicerina, que foi aquecida por micro-ondas. Em seguida, RPUF foram produzidas por expansão livre e sob confinamento a uma taxa de restrição de 25% em relação ao volume de crescimento livre. A caracterização das RPUF consistiu em medições de densidade aparente, ensaio mecânico de compressão paralela à direção de crescimento e por absorção de água. Os resultados foram analisados estatisticamente utilizando testes Anova, seguidos de testes de médias. A RPUF confinada teve propriedades mecânicas superiores, menor grau de densificação e uma estrutura celular mais uniforme em comparação às espumas expandidas livremente. O confinamento na fabricação foi considerada uma estratégia eficaz para melhorar propriedades das RPUF, com potencial para aplicações como núcleo de painéis sanduíche, para proteção em embalagens industriais e armazenamento de eletrônicos.

Palavras-chave: Lignina, micro-ondas, polioli, lignina, espuma confinada, núcleo de sanduíche.

INTRODUÇÃO

Atualmente, a lignina é um resíduo da indústria de papel que é majoritariamente queimada para produção de energia. Nos últimos anos, a modificação química da lignina para seu uso na preparação de poliuretanos, acrilatos, epóxis, misturas de polímeros e compósitos tem recebido considerável atenção (1). Há uma expectativa crescente de que alguns produtos à base de petróleo possam ser substituídos por derivados de lignina (2).

A liquefação é considerada uma forma eficiente de converter biomassa em polióis com alto teor de grupos hidroxila reativos. Esse processo é geralmente realizado em altas temperaturas com reagentes e catalisadores com reatividade suficiente para os componentes da biomassa (1,3). Em particular, aplicação do aquecimento por micro-ondas na liquefação é considerado interessante pela menor poluição e tempo necessário para a reação de liquefação, que pode passar de horas a minutos (4). O uso de micro-ondas na liquefação da biomassa lignocelulósica iniciou para a madeira (5). A radiação pode acoplar diretamente a energia micro-ondas com as moléculas presentes na mistura de reação através da polarização dipolar e condução iônica, aquecendo os materiais a nível molecular (6). Além de aquecimento mais rápido e eficiência energética, oferece economia de espaço e controle preciso do processo (7).

Materiais à base de poliuretano (PU), como espumas, adesivos e elastômeros, estão entre os principais produtos de maior valor agregado derivados de polióis (3). Muitos autores têm reportado RPUF com desempenho mecânico interessante, que está associado à grande quantidade de células abertas (8,9), além de altos índices de anisotropia e baixa densidade linear de células (10,11). As espumas com estrutura formada por células fechadas são normalmente mais rígidas, sendo amplamente utilizadas sob pisos para aumentar a resistência à umidade, ou como isolamento térmico em edifícios, enchimento em materiais de construção leves, proteção contra impactos em embalagens e componentes automotivos, e em aplicações marítimas devido à sua baixa absorção de água. Uma maneira típica de atingir RPUF de alto desempenho mecânico é realizar uma expansão sob confinamento, alcançando a super-compactação (12), ou seja, restringir o volume disponível para a expansão da

espuma sob pressão, causando uma aceleração da reação entre o polioliol e o isocianato, resultando em uma estrutura celular mais uniforme e intacta.

Embora existam alguns resultados na literatura referentes a RPUF derivados de polióis de base vegetal (8,13,14), não há trabalhos envolvendo polióis obtidos com lignina. Nesse contexto, este estudo visa investigar o uso de confinamento da espuma para obter incremento em propriedades higroscópicas e térmicas de RPUF obtidas com polioliol derivado de lignina.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de lignina Kraft obtido, doravante chamado de KL, foi gentilmente doado pela empresa Suzano Papel e Celulose (Brasil), que obteve este produto por um processo semelhante ao método Lignoboost®, a partir do licor negro gerado na fábrica. Para produzir o polioliol, foi utilizada uma proporção de 80/20 (p/p) (PEG-400/glicerina) e 15 m% de lignina adicional em um micro-ondas de síntese (modelo MARS 6®, marca CEM Corporation) ajustado a 160 °C e 600 W por 5 min sob agitação constante. Os produtos químicos foram selecionados e preparados como descrito em um estudo anterior do grupo (2). Após o tempo de reação, o sistema de resfriamento do reator foi ativado para resfriar o recipiente para 50 °C.

Posteriormente, uma mistura de polioliol (66.97 p/g), surfactante (1.88 p/g) e catalisador (0.37 p/g) foi homogeneizada por agitação mecânica a 1000 rpm por 2 min. O MDI polimérico (68.82 p/g) foi adicionado manualmente à mistura vagarosamente e então toda a mistura foi vertida em um molde de aço inoxidável. O molde era internamente revestido com papel pardo e na tampa havia 4 orifícios para permitir a exaustão de parte dos gases formados durante a polimerização, mas não de material sólido para o exterior. A quantidade de MDI polimérico foi ajustada para manter uma razão NCO/OH de 1.3. Após a moldagem, o RPUF foi permitido pós-curar à temperatura ambiente por duas semanas.

Para comparação, uma RPUF com um grau de confinamento de 25% foi produzida utilizando uma quantidade de mistura de reação suficiente para preencher 125% do volume total no mesmo molde, que foi fechado. Essa espuma foi denominada neste trabalho de RPUF25%.

A densidade aparente (dimensões: 5,0 cm × 5,0 cm × 2,5 cm, sendo a menor na direção de crescimento da espuma) foi determinada conforme a norma ASTM D1622. Esses mesmos corpos de prova foram testados em compressão (Emic,

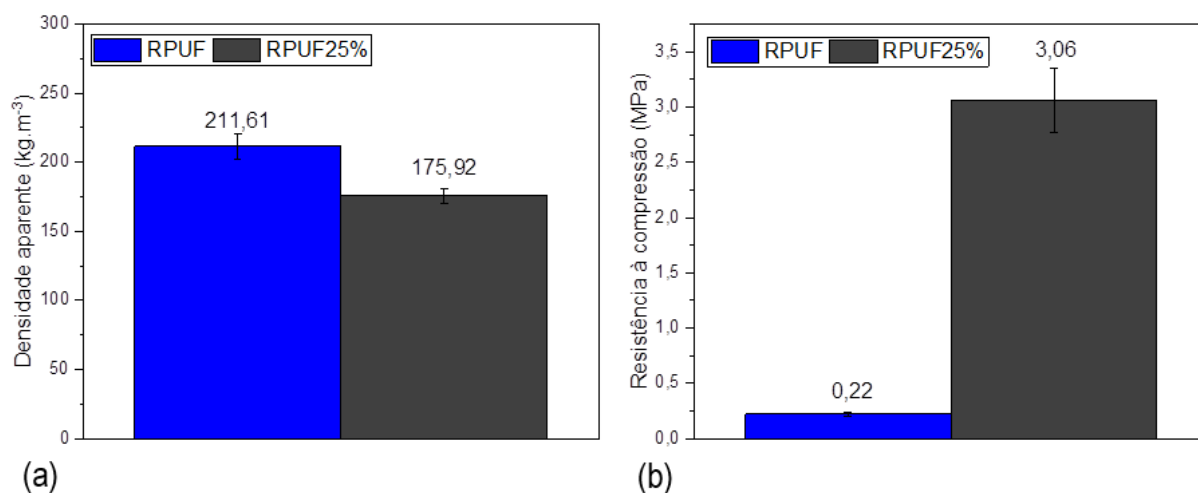
modelo 23-5D) a uma velocidade de 2,5 mm/min, seguindo a norma ASTM D1621, e a resistência à compressão foi registrada em 13% de deformação. A absorção de água foi medida com base no ganho de peso de amostras cúbicas (lados de 25 mm) imersas em água destilada à temperatura ambiente (20 °C) por até 300 min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade aparente da espumas confinadas teve um decréscimo em relação à espuma expandida livremente, isto é, não-confinada (Figura 1a). Para explicar o resultado de menor densidade em espumas confinadas, é possível que o confinamento tenha influenciado a cinética de formação das bolhas de maneira distinta. Uma possível explicação é que, em condições confinadas, a restrição do volume pode ter gerado um ambiente de pressão elevada, promovendo uma maior retenção de CO₂ dentro das bolhas nucleadas. Como resultado, ao invés de uma compactação das bolhas, pode ter ocorrido uma coalescência mais eficiente, formando bolhas maiores que se expandiram até o limite do espaço confinado. Esse fenômeno teria gerado uma espuma com células maiores e, conseqüentemente, uma densidade menor do que o esperado.

Além disso, o confinamento pode ter limitado a dissipação do calor gerado pela reação exotérmica, intensificando o processo de formação de CO₂ e ampliando a taxa de expansão das bolhas. Dessa forma, o confinamento, em vez de compactar a espuma, facilitou a criação de uma estrutura de baixa densidade. Resultados similares foram relatados em estudos antecedentes (15,16).

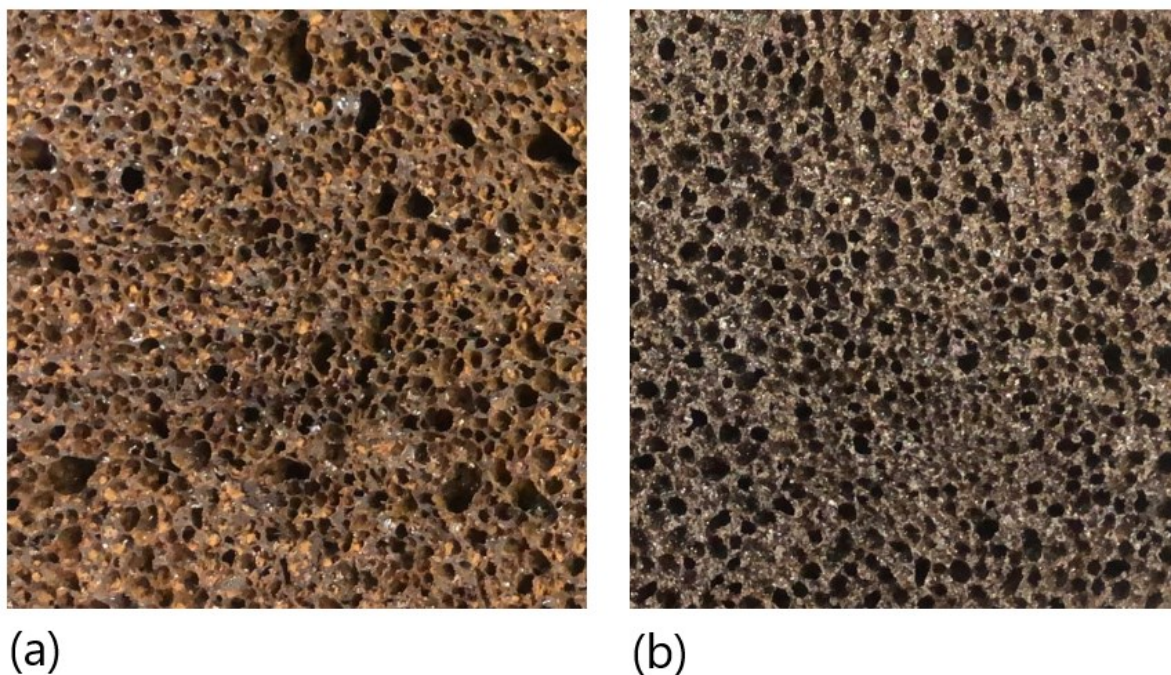
Figura 1. Densidade aparente (a) e resistência à compressão (b) das RPUF.



Apesar da redução da densidade nas espumas confinadas, verificou-se um aumento significativo na resistência à compressão (Figura 1b). Isso poderia ser atribuído ao fato de que o confinamento, embora tenha permitido a formação de uma estrutura com menor densidade, contribuiu para um melhor controle da cinética da reação de expansão, equilibrando a formação de bolhas e promovendo uma estrutura celular mais estável e uniforme, com resistência mecânica maior. Com isso, a resistência específica, que é a relação entre resistência à compressão e densidade, aumentou de forma ainda mais expressiva.

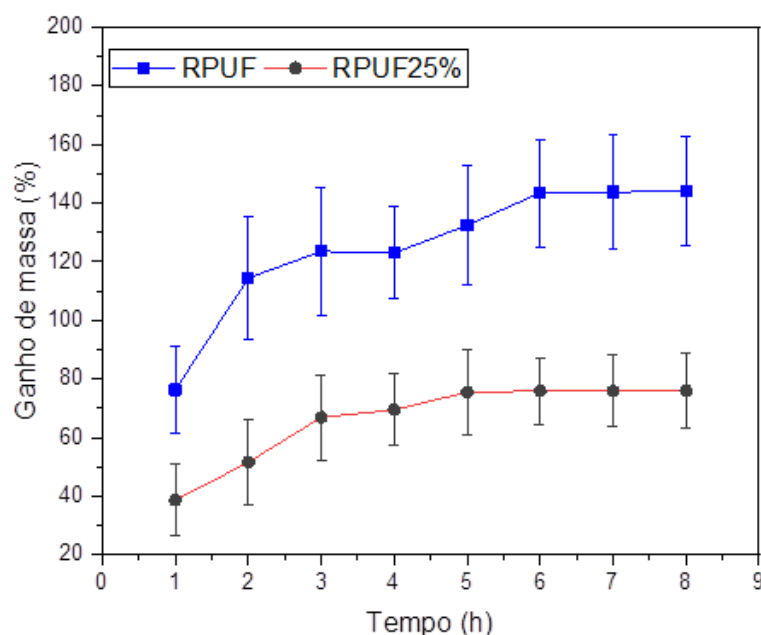
O aumento percentual na resistência à compressão observado foi muito superior aos incrementos comumente relatados na literatura para espumas confinadas, sugerindo que o processo de confinamento melhorou a distribuição do CO_2 e a uniformidade da estrutura celular, ao invés de apenas restringir a expansão (17,18). A resistência à compressão da espuma de expansão livre estava muito baixa, possivelmente devido à formação de células muito grandes e irregulares (figura 2), o que fragilizou sua estrutura. Com o confinamento, a reação química parece ter evoluído mais adequadamente, limitando a formação de bolhas excessivamente grandes e resultando em uma rede celular mais coesa e resistente.

Figura 2. Espuma de crescimento livre (RPUF) (a) Espuma confinada a 25% (RUPF25%) (b).



O RPUF não-confinado mostrou uma absorção de água maior ao longo do tempo, atingindo um máximo de aproximadamente 140% após 6 h de imersão, estabilizando após isso (Figura 3). Já o RPUF confinado teve um perfil similar, embora os níveis de ganho de massa sejam significativamente menores e a estabilização tenha ocorrido em $\approx 70\%$ após 5 h. Este comportamento menos interessante da espuma não-confinada pode ser atribuído a sua estrutura mais aberta, porosa e heterogênea, que facilita a penetração da água (19,20). Assim, considerando sua menor resistência em relação à espuma confinada, pode-se presumir que o confinamento conduz também a um maior número de células fechada, levando a um menor ganho de massa na absorção de água.

Figura 3. Ganho de massa da RPUF em ensaio de absorção de água.



CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo demonstram que o confinamento durante a formação de espumas rígidas de poliuretano (RPUF) impactou positivamente suas propriedades mecânicas, mesmo com a redução na densidade aparente. O aumento significativo na resistência à compressão, superior ao comumente reportado na literatura, sugere que o confinamento permitiu um melhor controle da cinética de reação e da formação de bolhas, resultando em uma estrutura celular mais coesa e estável. A resistência específica melhorou mais ainda, evidenciando os efeitos positivos do confinamento. Além disso, as espumas confinadas apresentaram uma menor absorção de água, atribuída à sua estrutura mais fechada. Futuros estudos podem focar na otimização do grau de confinamento, explorando o equilíbrio ideal entre pressão interna, controle da reação química e distribuição do CO_2 , a fim de desenvolver RPUF com propriedades mecânicas e de absorção de água ainda melhores para aplicações que exijam alto desempenho.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua gratidão ao Instituto de Química e à Central Analítica da UFRGS pelo suporte na síntese do polioliol utilizando micro-ondas. Também agradecem à Suzano Papel e Celulose pela doação da lignina.

REFERÊNCIAS

- (1) SEQUEIROS, A.; SERRANO, L.; BRIONES, R.; LABIDI J. Lignin liquefaction under microwave heating. *J APPL POLYM SCI*, v. 130, p. 3292–8, 2013. doi.org/10.1002/app.39577.
- (2) BARBOSA, K.T.; FUENTES DA SILVA, S. H.; MAGALHÃES, W. L. E.; AMICO, S.C.; DELUCIS, R. A. Acid-catalyzed Kraft lignin liquefaction for producing polyols and polyurethane foams. *J WOOD CHEM TECHNOL*, p. 1–13, 2024. doi.org/10.1080/02773813.2024.2303036.
- (3) SHAO, H.; ZHAO, H.; XIE, J.; QI, J.; SHUPE, T. F. Agricultural and Forest Residues towards Renewable Chemicals and Materials Using Microwave Liquefaction. *INT J POLYM SCI*, 2019. doi.org/10.1155/2019/7231263.
- (4) KRŽAN, A.; KUNAVR, M. Microwave heating in wood liquefaction. *J APPL POLYM SCI*, v.101, p.1051–6, 2006. doi.org/10.1002/app.23488.
- (5) XUE, B. L.; WEN, J. L.; SUN, R. C. Producing Lignin-Based Polyols through Microwave-Assisted Liquefaction for Rigid Polyurethane Foam Production. *MATERIALS*, v.8, p.586–99, 2015. doi.org/10.3390/ma8020586.
- (6) XIAO, W.; NIU, W.; YI, F.; LIU, X.; HAN, L. Influence of Crop Residue Types on Microwave-Assisted Liquefaction Performance and Products. *ENERGY & FUELS*, v. 27, p. 3204–8. 2013. doi.org/10.1021/ef4003457.
- (7) MOHAMMADPOUR, R.; MIR MOHAMAD SADEGHI, G. Effect of Liquefied Lignin Content on Synthesis of Bio-based Polyurethane Foam for Oil Adsorption Application. *J POLYM ENVIRON*, v. 28, p. 892–905, 2020. doi.org/10.1007/s10924-019-01650-5.
- (8) KERCHE, E.F.; DELUCIS, R.A.; PETZHOLD, C.L.; AMICO, S.C. Rigid bio-based wood/polyurethane foam composites expanded under confinement. *J CELL PLAST*, v. 57 p.757–68, 2021. doi.org/10.1177/0021955X20964018.
- (9) ACOSTA, A. P.; KAIRYTĖ, A.; CZŁONKA, S.; MIEDZIŃSKA, K.; ARAMBURU, A.B.; BARBOSA, K. T.; et al. Rigid Polyurethane Biofoams Filled with Pine Seed Shell and Yerba Mate Wastes. *POLYMERS*, v. 15, p. 2194, 2023. doi.org/10.3390/polym15092194.
- (10) BUZZI, O.; FITYUS, S.; SASAKI, Y.; SLOAN, S. Structure and properties of expanding polyurethane foam in the context of foundation remediation in expansive soil. *MECH MATER*, v.40, p.1012–21, 2008. doi.org/10.1016/j.mechmat.2008.07.002.
- (11) NAR, M.; WEBBER, C.; ANNE, D.; SOUZA, N. Rigid polyurethane and kenaf core composite foams. *POLYM ENG SCI*, v. 55, p.132–44, 2015. doi.org/10.1002/pen.23868.

- (12) HOSSIENY, N.; SHRESTHA, S.S.; OWUSU, O.A.; NATAL, M.; BENSON, R.; DESJARLAIS, A. Improving the energy efficiency of a refrigerator-freezer through the use of a novel cabinet/door liner based on polylactide biopolymer. *APPL ENERGY*, v. 235, p.1–9, 2019. doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.093.
- (13) ACOSTA, A.P.; LABIDI, J.; ARAMBURU, A.B.; AMICO, S.C.; GATTO, D.A.; DELUCIS, R. A. Photodegradation resistance and flammability of bio-based wood-nanoclay-polyurethane foam nanocomposites. *J CELL PLAST*, v. 60, p. 135–50, 2024. doi.org/10.1177/0021955X241233246.
- (14) DELUCIS, A. R.; FISCHER, E.; ALBERTO, D.; LUIZ, W.; ESTEVES, M.; LIBERATO, C.; et al. Surface response and photodegradation performance of bio-based polyurethane-forest derivatives foam composites. *POLYM TEST*, v.106 p. 102, 2019. doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106102.
- (15) VIEIRA, F. R.; GAMA, N. V.; BARROS-TIMMONS, A.; EVTUGUIN, D. V.; PINTO, P. C. O. R. Development of Rigid Polyurethane Foams Based on Kraft Lignin Polyol Obtained by Oxyalkylation Using Propylene Carbonate, p.1–14, 2022.
- (16) PROPERTIES S.P. Closed Cell Rigid Polyurethane Foams Based on Low Functionality Polyols, *RESEARCH OF DIMENSIONAL*. n.d.
- (17) ZHOU, D.; XIONG, Y.; YUAN, H.; LUO, G.; ZHANG, J.; SHEN, Q.; et al. Synthesis and compressive behaviors of PMMA microporous foam with multi-layer cell structure. *COMPOS PART B ENG*, v. 165, p. 272–278, 2019. doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.118.
- (18) NIU, Z.; AN, Z.; JIANG, Z.; CAO, Z.; YU, Y. Influences of Increased Pressure Foaming on the Cellular Structure and Compressive Properties of In Situ Al-4.5%Cu-xTiB₂ Composite Foams with Different Particle Fraction. *MATERIALS*, v. 14, p. 2612, 2021. doi.org/10.3390/ma14102612.
- (19) FRANÇA, A.T.; DELUCIS, A. R.; PIENIZ, S.; LEITE, F. C.; QUADRO, S. M.; ANDREAZZA, R. Water absorption of polyurethane foam reinforced with bio-fillers. *MATER LETT*, v. 137286, 2024. doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137286.
- (20) RODRIGUES MBB, CÔRREA R, CADEMARTORI PHG DE, RIBEIRO ACR, COLDEBELLA R, DELUCIS RA, et al. Bio-Based Tannin Foams : Comparing Their Physical and Thermal Response to Polyurethane Foams in Lightweight Sandwich Panels. p.1–16, 2024.

EXPANSION UNDER CONFINEMENT IN RIGID POLYURETHANE FOAMS WITH LIGNIN-BASED POLYOL

Abstract

This study investigated the use of Kraft lignin polyol in the production of rigid polyurethane foam (RPUF) and the expansion under confinement as a strategy to enhance the properties of RPUFs. For the polyol production, powdered Kraft lignin was incorporated (at a proportion of 15 wt%) into a 4:1 mixture of PEG-400 and glycerine, which was then heated using microwave irradiation. Subsequently, RPUFs were produced by free expansion and under confinement with a 25% restriction rate (relative to the free growth volume). The characterisation of the RPUFs consisted of apparent density measurements, mechanical compression tests parallel to the growth direction, and water absorption kinetics. The results were statistically analysed using ANOVA tests, followed by mean comparison tests. It was observed that the confined RPUF exhibited superior mechanical properties, a lower degree of densification, and a more uniform cell structure compared to the freely expanded foams. These findings suggest that confinement during the manufacturing process can be an effective strategy to improve the properties of RPUFs of interest, offering potential for applications in various areas such as sandwich panel cores, industrial packaging protection, and electronics storage.

Keywords: Lignin, microwaves, polyol, lignin, confined foam, sandwich core.