

I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS DE LIGNINA KRAFT DE
EUCALIPTO

Josué E. S. Teixeira¹, Larissa C. Santos², Angélica de Cássia O. Carneiro², Eduarda Marcela A. C. Piau², Camila F. Paixão²

¹UFV - Universidade Federal de Viçosa. Email: josue.teixeira@ufv.br ²UFV

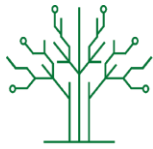
Resumo: O aumento da produção de celulose acarretou o aumento da geração de licor negro, cujo principal componente é a lignina Kraft. Pesquisas estão sendo desenvolvidas para incluí-la na indústria de adesivos para madeira, por apresentar grande potencial na substituição do fenol. A estrutura da lignina de Eucalipto, do tipo siringil, é menos reativa com o formaldeído, devido à presença de grupos metil ligados ao carbono 3 e 5 das unidades de fenilpropano, apesar disto, ainda é considerada o substituto mais promissor dos compostos fenólicos não renováveis. Objetivou-se sintetizar adesivos fenólicos lignina-fenol-formaldeído e caracterizar suas propriedades, avaliando a resistência ao cisalhamento na linha de cola. Utilizou-se lignina Kraft de eucalipto para sintetizar 4 adesivos com substituição de 100, 75, 50 e 25 % do fenol; sintetizou-se adesivo testemunha; os adesivos foram caracterizados quanto ao *gel time*, pH, teor de sólidos e viscosidade; e foram submetidos ao teste de cisalhamento em condições seca e úmida. Observaram-se variações significativas de *gel time* entre todos os tratamentos, com maior valor em T1; Houve diminuição do pH à medida que aumentou a lignina; Os valores de TS foram estatisticamente diferentes entre si; Observou-se relação direta entre a quantidade de lignina e a viscosidade. Para o cisalhamento, nas condições seca e úmida, T5 e T4 apresentaram os maiores valores. Concluiu-se que os adesivos T4 e T5 possuem maior potencial para aplicação industrial, visto que os valores obtidos nos testes mecânicos foram superiores aos demais tratamentos, incluindo à testemunha.

Palavras chaves: Lignina Kraft de eucalipto, resinas fenólicas, teste de cisalhamento.

INTRODUÇÃO

A lignina é constituinte da parede celular das plantas, estando concentrada principalmente na lamela média, onde é depositada durante a lignificação dos tecidos (RINALDI et al., 2016). De natureza aromática, constituída de um sistema heterogêneo e ramificado de estruturas de fenilpropano unidas por ligações éter e carbono-carbono, a lignina é o principal componente orgânico do licor negro (ZHU et al., 2015), subproduto da polpação Kraft da indústria de celulose (SOSA, 2007). Ainda segundo Sosa (2007), este licor negro é, atualmente, majoritariamente utilizado como fonte de energia, através de sua queima nas caldeiras de recuperação química. O aumento da produção de celulose nos últimos anos (IBÁ, 2019), trouxe, por consequência, o aumento da geração deste subproduto e as fábricas não têm conseguido realizar toda sua conversão em energia, devido à capacidade limitada das caldeiras de recuperação; dessa forma, diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas com intuito de encontrar melhor aproveitamento da lignina Kraft contida no licor (GOUVEIA et al., 2018).

Uma dessas alternativas é a aplicação da lignina Kraft na indústria de adesivos para madeira, pois, por ser de origem renovável e possuir estrutura química polifenólica, apresenta grande potencial na substituição do fenol na síntese de adesivos fenólicos para madeira (ALONSO et al., 2004). Apesar da similaridade estrutural, a lignina não é equivalente ao



I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

fenol, sendo um desafio utilizá-la sem nenhum pré-tratamento, devido principalmente ao seu alto peso molecular, forte impedimento estérico, baixa reatividade e heterogeneidade de composição (CHUNG; WASHBURN, 2012 e DEEPA; DHEPE, 2015).

O eucalipto é a espécie florestal com maior área plantada no Brasil e principal matéria-prima na polpação celulósica de fibras curtas (IBÁ, 2019). Sua lignina é formada por dois grupos, produzidas a partir da polimerização desidrogenativa de álcool sinapílico e álcool coniferílico que, depois de incorporados na estrutura da lignina, recebem as denominações siringil (lignina S) e guaiacil (lignina G) presente em menor quantidade. A estrutura do tipo siringil apresenta menor reatividade com o formaldeído em relação à guaiacil, devido à presença de grupos metil ligados ao carbono 3 e 5 das unidades de fenilpropano, diminuindo os sítios ativos para reação com o formaldeído (ABDELWAHAB; NASAR, 2011).

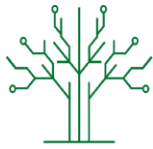
Apesar disso, a lignina ainda é considerada o substituto mais promissor dos compostos fenólicos não renováveis, devido à sua disponibilidade imediata e baixo custo (HU et al., 2011). Dessa forma, o presente trabalho, objetivou-se sintetizar os adesivos fenólicos lignina-fenol-formaldeído e caracterizar as propriedades, avaliando a resistência ao cisalhamento na linha de cola e por consequência, questionar a viabilidade do uso da lignina Kraft de eucalipto como substituta ao fenol.

MATERIAL E MÉTODOS

Para síntese de adesivos, utilizou-se lignina Kraft de eucalipto, em pó, precipitada do licor negro pelo processo LignoBoost com as seguintes propriedades: umidade 5,46 %; pH 4,91; lignina solúvel 8,43 %, lignina insolúvel 88,44 %, relação S/G 2,21 e teor de cinzas 1,63 %. Além disso, foram utilizadas lâminas de madeira de pinus para confecção das juntas coladas.

O adesivo fenol-formaldeído testemunha (T1) foi realizada segundo a metodologia descrita por Khan et al. (2004), adicionando formaldeído (81,08 g), fenol (48,45 g) e hidróxido de sódio (4,80 g) em um balão de fundo chato acoplado a um condensador e um termômetro. O conjunto da reação foi aquecido à ± 90 °C por 2 horas, sob agitação, com adição de 3 cargas de hidróxido de sódio (4,84 g). Também se adicionou 20 g de metanol (P.A.) à formulação adesiva, com o objetivo de retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese e, com isso, ajustar a viscosidade do adesivo final. Para a síntese dos adesivos lignina-fenol-formaldeído, adaptou-se a metodologia utilizada na síntese do adesivo testemunha, substituindo o fenol por lignina Kraft de eucalipto (lignina:formaldeído 0,1:1) nas proporções 25, 50, 75 e 100 % em massa (T5, T4, T3 e T2, respectivamente), totalizando 4. Os adesivos foram caracterizados quanto ao pH, teor de sólidos, viscosidade e gel time.

Foram produzidas juntas coladas para realização dos testes de cisalhamento, constituídas de duas tábuas de pinus sobrepostas nas dimensões de 40 x 10 x 0,5 cm, aclimatadas até atingirem ± 8 % de umidade, base seca, aplicando 200 g/m² de adesivo, em dupla face. O conjunto foi pré-prensado por 6 min e então prensado a 180 °C, durante 8 min e 1,18 Mpa de pressão na prensa hidráulica. Foram seccionados 40 corpos-de-prova para cada resina, conforme a Norma ASTM D-2339 2008 (ASTM, 2011) e submetidos ao teste de cisalhamento nas condições após a aclimação a 20 °C e 65 % de UR e após 24 horas de imersão em água deionizada (condição seca e úmida respectivamente).



Os dados foram submetidos à análise de variância e, e quando significativos, foi aplicado o teste de Scott Knott ($P < 0.05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 é apresentados o resultado das médias da caracterização dos adesivos formulados.

Tabela 1. Valores médios das propriedades dos adesivos sintetizados

Tratamento	<i>Gel time</i> (s)	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cP)
T1	190 A	11,58 A	47 A	1033 B
T2	104 C	10,92 B	35 D	1600 A
T3	82 D	11,12 B	47 A	880 C
T4	104 C	11,15 B	43 B	567 D
T5	125 B	11,49 A	41 C	47 E

Onde T1 corresponde ao adesivo fenol-formaldeído testemunha; e T2, T3, T4 e T5, correspondem às formulações (100, 50, 75 e 25 % de lignina). Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

Nas análises de *gel time*, observaram-se variações significativas entre todos os tratamentos, com exceção para os tratamentos T2 e T4; o maior tempo de cura foi observado no adesivo testemunha; os tempos de gelatinização dos tratamentos com adição de lignina variaram de 82 s (T3) a 125 s (T5), não sendo possível Estabelecer relação direta ou indireta entre a quantidade de lignina adicionada e o tempo de cura.

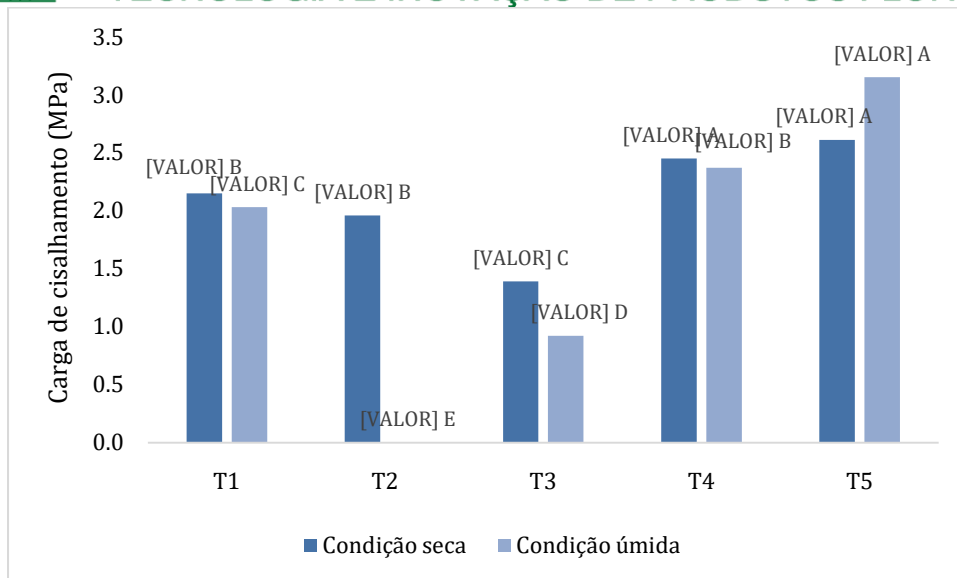
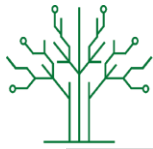
Observou-se diminuição dos valores de pH à medida que aumentou a adição de lignina nos tratamentos, valores esperados devido à natureza do pH ácido da lignina Kraft utilizada; o maior e o menor valor de pH foram observados nos adesivos testemunha 11,58 (T1) e 10,92 (T3); os tratamentos T2, T3 e T4 apresentaram valores estatisticamente iguais entre si, e a mesma relação foi observada entre T1 e T5.

Todos os tratamentos submetidos a análise de teor de sólidos apresentaram valores estatisticamente diferentes entre si, com exceção do T1 e T3, cujos valores foram estatisticamente iguais; o maior e o menor valor de teor de sólidos foram observados no adesivo T1 (47 %) e T2 (35 %); apesar de o menor valor ter sido encontrado em T2 (com maior adição de lignina), não é possível afirmar que o aumento da proporção lignina:fenol diminui o teor de sólidos, já que no tratamento T3, observou-se um aumento significativo, sendo estatisticamente igual ao adesivo testemunha.

Observou-se uma relação direta entre a quantidade de lignina Kraft de eucalipto com a viscosidade dos tratamentos, e todos os tratamentos apresentaram valores médios de viscosidade estatisticamente diferentes entre si; a maior e a menor viscosidade foram encontradas nos adesivos a T3 e T5, respectivamente.

Na Figura 1 apresentam-se a média dos resultados do teste de resistência ao cisalhamento na linha de cola dos adesivos, nas condições seca e úmida.

Figura 1. Valores médios da resistência ao cisalhamento na linha de cola, em condição seca e úmida



Onde T1 corresponde ao adesivo fenol-formaldeído testemunha; e T2, T3, T4 e T5, correspondem às formulações (100, 50, 75 e 25 % de lignina).

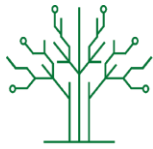
Com exceção de T5, os demais tratamentos apresentaram valores estatisticamente diferentes entre si, quando comparados os resultados de cisalhamento em condição seca e úmida, ou seja, mesmo no adesivo testemunha, sem adição de lignina Kraft, a umidade ainda é fator importante na resistência do adesivo; em T5 observou-se comportamento oposto aos demais tratamentos, onde os resultados do cisalhamento na condição úmida foram estatisticamente superiores ao cisalhamento na condição seca. Analisando somente o cisalhamento na condição seca, T5 (2,61 MPa) e T4 (2,45 MPa) apresentaram os maiores valores, estatisticamente superiores aos demais tratamentos, indicando que as substituições de 25 e 50 % de lignina Kraft podem ser uma proporção ótima.

Na condição úmida os mesmos tratamentos se destacaram, apesar da diferença significativa: T5 apresentou maior valor (3,15 Mpa) e T4 o segundo maior valor, estatisticamente superior aos demais (2,37 Mpa). Ou seja, os adesivos lignina-fenol-formaldeído T4 e T5, apresentaram carga de cisalhamento maiores do adesivo controle em ambas as condições de avaliação, indicando boa propriedade do adesivo.

CONCLUSÃO

De todas as análises realizadas, sem dúvidas, o teste de resistência ao cisalhamento na linha de cola é o mais significativo, pois dá a dimensão da força do adesivo. Dito isto, concluiu-se que os adesivos T4 e T5 possuem maior potencial para aplicação industrial, visto que os valores obtidos nos testes mecânicos foram superiores aos demais tratamentos, incluindo à testemunha. Ainda que os valores encontrados para as propriedades reológicas destes adesivos não estejam exatamente dentro dos parâmetros ótimos, são passíveis de correção, bastando pequenos ajustes nas condições de reação, a exemplo da viscosidade, que pode ser ajustada com adição de cargas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

ABDELWAHAB, N. A., NASSAR, M. A. Preparation, optimisation and characterisation of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive. **Pigment & Resin Technology**, London, v. 40, n. 3, p. 169-174, 2011.

ALONSO, M. V., OLIET, M., PEREZ, J. M., ECHEVERRIA, J. Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 419, n. 4, p. 535-538, Aug. 2011. Disponível em <<Goto ISI>://WOS:000223762400021>.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards: adhesives**: D2339-98. Philadelphia, 2000. 600 p.

GOUVÊA, Adriana de Fátima Gomes et al. Lignina do Licor Negro Kraft de Eucalipto: Usos, Extração e Caracterização. In: GOUVÊA, Adriana de Fátima Gomes; CARVALHO, Ana Márcia Macedo Ladeira de; CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira. **Extração da lignina Kraft de eucalipto e uso para energia**. Curitiba: Appris, 2018. p. 15-43

HU, Lihong et al. METHODS TO IMPROVE LIGNIN'S REACTIVITY AS A PHENOL SUBSTITUTE AND AS REPLACEMENT FOR OTHER PHENOLIC COMPOUNDS: A BRIEF REVIEW. **Bioresources.com**, Carolina do Norte, v. 3, n. 6, p.3515-3525, maio 2011.

KHAN, M. A., ASHRAF, S. M., MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 6, p.485-493, 2004.

RINALDI, Roberto et al. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 55, n. 29, p.8164-8215, 17 jun. 2016. Wiley.

SANTOS, L. C.. **Síntese e caracterização de adesivos lignina-fenol-formaldeído para madeira e derivados**. Dissertação (Mestrado), UFV, Viçosa, 2016.

Zhu, W., HANS, T. Precipitation of lignin from softwood black liquor: an investigation of the equilibrium and molecular properties of lignina. **BioResources**, Carolina do Norte, v. 1, n. 10, p.1696-1714, 2015.