



I SEMINÁRIO ONLINE:

**TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS A PARTIR DE LIGNINA DE
EUCALIPTO HIDROXIMETILADA**

Sabryna Luiza Rivelli de Oliveira¹, Larissa Carvalho Santos², Angélica de Cassia Oliveira Carneiro², Vivian Silva Santos², Iris Araújo Silva²

¹UFV – Universidade Federal de Viçosa-MG. E-mail: sabryna.oliveira@ufv.br ²UFV

Resumo: A produção de celulose vem crescendo expressivamente e com isso o volume de lignina produzida como subproduto, também. Muito se pesquisa sobre o uso da lignina em adesivos fenólicos e, apesar de sua reatividade com o formaldeído ser baixa, reações de modificação, como a hidroximetilação, podem melhorar essa particularidade. Objetivou-se modificar lignina Kraft de eucalipto através da hidroximetilação e sintetizar adesivos fenólicos produzidos a partir delas, além de caracterizá-los quanto ao pH, teor de sólidos e viscosidade. Também se realizou teste de cisalhamento na linha de cola, com os 5 tratamentos: T2 – 100 % LKEH + 0% fenol; T3 – 75 % LKEH + 25 % fenol; T4 – 50 % LKEH + 50 % fenol; T5 – 25 % LKEH + 75 % fenol; além do adesivo testemunha, sem adição de LKEH. Observou-se que a reação de hidroximetilação aumentou a reatividade da lignina com o formaldeído; que os adesivos sintetizados com lignina hidroximetilada apresentaram menor tempo de cura; e que o caráter hidrofóbico da lignina conferiu maior resistência ao rompimento na linha de cola, conferindo semelhança à resistência das juntas coladas entre a condição seca e a condição úmida. Conclui-se também que o adesivo do tratamento T5 apresentou as melhores propriedades mecânicas, superando inclusive o adesivo testemunha.

Palavras-chave: Adesivos para madeira, modificação química, resistência ao cisalhamento.

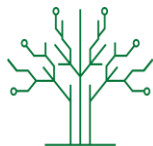
INTRODUÇÃO

Segundo dados da Indústria Brasileira de Florestas (IBÁ, 2019), a produção de celulose vem crescendo expressivamente na última década. O processo Kraft é o mais utilizado para a polpação no Brasil, com as vantagens de branqueamento e fácil deslignificação (FAVARO, 2015). Com isso, o volume de lignina, um subproduto desse processo, também aumentou, sendo tida como um excedente (DIAS, 2014). Segundo Luong et al. (2011), a principal forma de aproveitamento do licor negro ainda é como fonte de energia através da queima, mas Silva (2010) destaca os esforços para a incorporação de biorrefinarias nas fabricas de celulose, com foco na extração da lignina do licor negro através de processos precipitação.

A lignina juntamente com a celulose e as polioses, é um dos principais constituintes da madeira, sendo considerado um composto natural e o segundo componente mais abundante do reino vegetal. Sua alta estabilidade *in natura* a faz ser um tipo de sistema de armazenamento de energia, ter propriedades de resistências a tensões mecânicas, químicas, bioquímicas e físico-químicas (FELDMAN, 1986). Já existem utilizações estabelecidas para a lignina e muitas pesquisas testam sua incorporação aos adesivos fenólicos utilizados na colagem da madeira, encontrando como principais obstáculos à baixa reatividade com formaldeído e seus constituintes drasticamente fragmentados ao serem extraídos da madeira (SANTOS, 2016). A lignina tem estrutura semelhante ao fenol, por possuir sítios livres no anel aromático nas posições orto e para do grupo hidroxil (MANKAR et al., 2012) e, apesar da lignina Kraft ter mais sítios ativos, ainda não é muito reativa por conter um núcleo

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

moderado de C3 e C4 livres para reagir (ABDELWAHAB; NASAR, 2011). No entanto, existem algumas alternativas para aumentar a reatividade da lignina, como as reações de modificação (GLASSER, 1989). A hidroximetilação, por exemplo, introduz grupos metil nas posições reativas e substitui cadeias laterais da lignina por metis alifáticos, aumentando o número de sítios ativos e solubilidade da molécula (DEMUNER, 2019).

Existe grande interesse em agregar valor à lignina Kraft de eucalipto, principalmente por ser derivada de matéria-prima renovável. Por esse motivo busca-se melhorar a reatividade da lignina, como neste trabalho, onde se aplicou a reação de hidroximetilação para posterior inclusão da lignina modificada na síntese de adesivos fenólicos.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se lignina Kraft de eucalipto em pó, oriunda de uma empresa que produz polpa celulósica, e lâminas de madeira de *Pinus* sp. A lignina Kraft de eucalipto foi hidroximetilada seguindo metodologia adaptada de Santos (2016), misturando-se lignina e água deionizada (1:2) até obter-se uma mistura homogênea; ajustou-se o pH para 12, com hidróxido de sódio (NaOH) 50 %; esta mistura foi transferida para um balão de fundo chato, onde se adicionou formaldeído na proporção de 0,1:1 lignina:formaldeído e acoplou-se um condensador reto de 200 mm; o conjunto foi levado para chapa aquecedora, em banho termostático de 40 °C por 4 horas sob agitação; executou-se todo o procedimento em capela de exaustão de gases e ao final, o balão foi resfriado em água para cessar a reação. O produto desta reação foi denominado lignina Kraft de eucalipto hidroximetilada (LKEH) e foi caracterizado quanto ao pH, teor de sólidos e viscosidade.

Os adesivos foram sintetizados segundo a metodologia adaptada de Khan et al. (2004) por Santos (2016), adicionando-se a um balão de fundo chato de duas entradas acoplado a um condensador e um termômetro, 81,08 g de formaldeído, 48,45 g de fenol e 4,80 g de NaOH (50 %); esta mistura foi aquecida a ± 90 °C e mantida a essa temperatura por 2 horas, sob constante agitação, com adição de mais três cargas de 4,8 g de NaOH (50 %), em tempos pré-determinados; após a última carga de NaOH (4,8 g) a reação prosseguiu por mais 5 minutos, o balão foi retirado da chapa aquecedora e o adesivo resfriado em banho de gelo, até atingir temperatura de ± 25 °C. Sintetizaram-se quatro adesivos utilizando-se LKEH em substituição do fenol: T2 – 100 % LKEH + 0% fenol; T3 – 75 % LKEH + 25 % fenol; T4 – 50 % LKEH + 50 % fenol; T5 – 25 % LKEH + 75 % fenol; além do adesivo testemunha, sem adição de LKEH. Para retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese, foram adicionadas às formulações adesivas com LKEH 20 g de metanol. Os adesivos sintetizados foram caracterizados quanto ao pH, tempo de gelatinização, teor de sólidos e viscosidade.

Para determinar a resistência na linha de cola ao cisalhamento, confeccionaram-se juntas coladas com duas lâminas de *Pinus* sp. de 40 x 10 x 0,5 cm, aclimatadas até ± 8 % de umidade; aplicou-se manualmente 250 g/m² de adesivo nas lâminas, em face dupla, procedeu-se uma pré-prensagem por 6 minutos e seguiu-se a prensagem em prensa hidráulica a 180 °C e 12 kgf/cm² de pressão por 8 minutos; findada a prensagem armazenaram-se as juntas prensadas a ± 20 °C e umidade relativa de 65 % até alcançarem massa constante; as juntas foram seccionadas segundo a Norma ASTM D-2339 2008 (ASTM, 2011). Para medir a resistência ao cisalhamento, duas condições foram consideradas: após a aclimação a 20 °C e 65 % de UR, utilizando 30 corpos-de-prova; e após 24 horas de imersão em água destilada a 25 °C, utilizando-se 30 corpos-de-prova. A máquina utilizada para submeter os corpos-de-

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

prova à tensão de ruptura ao cisalhamento na linha de cola foi a máquina pneumática da marca Contenco-Pavitest 1.01-0, modelo I 4230.

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 são apresentadas as médias das propriedades dos adesivos sintetizados, em função dos tratamentos.

Tabela 1- Valores médios das propriedades dos adesivos

Tratamento	<i>Gel time</i> (s)	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cP)
T1	190 A	12 A	47 A	1033 A
T2	76 C	10 D	21 C	3 B
T3	82 C	11 C	40 B	6 B
T4	85 C	12 B	37 B	10 B
T5	98 B	12 A	36 B	15 B

Onde T1 corresponde à testemunha e T2, T3, T4 e T5 correspondem, respectivamente, aos adesivos com 100, 75, 50 e 25 % de lignina Kraft. Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

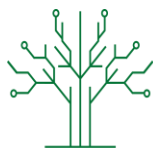
Em relação ao *gel time*, observou-se que T2, T3 e T4 diferiram significativamente em de T1 e T5. Também foi observado que à medida que se aumentou a porcentagem de lignina nos tratamentos, o *gel time* sofreu redução, e que, a partir da porcentagem de 50 % essa variação não foi muito significativa. Também se observou diferença significativa entre T1 e os demais tratamentos, sendo o maior valor observado para a testemunha. Notou-se que com a introdução da lignina Kraft hidroximetilada na composição do adesivo, o tempo de cura não se retardou, pelo contrário, se reduziu, não implicando então em maiores tempo de prensagem e por isso menores tempos de gelatinização são almejados, já que aumentam a produtividade fabril e reduz o consumo de energia. Mas o tempo de gelatinização não pode ser muito baixo para não ocorrer a pré-cura do adesivo (FERREIRA, 2017). O mesmo aconteceu no trabalho de Santos (2016), onde a introdução da lignina Kraft fenolada na composição do adesivo não retardou o seu tempo de cura, também o reduziu em comparação ao adesivo testemunha. Dias (2014), em um trabalho sobre síntese de adesivos lignina-Kraft-fenol-formaldeído, atribuiu a redução no tempo de cura ao aumento da reticulação dos adesivos causado pela presença da lignina.

Quanto ao pH, foi observada uma relação entre a quantidade de lignina e a queda no valor de pH, e somente T1 e T5 não apresentaram diferença significativa, provavelmente pelo fato da introdução de uma pequena quantidade de lignina. Mas à medida que as proporções aumentaram, observaram-se quedas significativas. Segundo Marra (1992), os valores ideais de pH para adesivos variam de 9 a 12, então essas diferenças que ocorreram neste trabalho não acarretam problemas de uso destes adesivos, pois seguem a faixa de pH utilizada industrialmente.

Todos os adesivos apresentaram teor de sólidos inferior a 50 %. Esperava-se que à medida que se aumentasse a proporção de lignina Kraft na composição, aumentar-se-ia também a porcentagem do teor de sólidos, mas apesar das variações significativas entre todos os tratamentos, em termos de valores, grandes diferenças só ocorrerem entre o T2 e os demais. Isto pode ser um reflexo da quantidade de água adicionada no processo de

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

hidroximetilação. Dias (2014), explica que durante a reação de condensação entre a lignina e formaldeído ocorre liberação de água, sendo este processo também responsável pela diminuição do teor de sólidos destes adesivos.

Segundo Pizzi e Mittal (2003), as formulações comerciais de adesivos tem o valor de viscosidade variando entre 600 a 800 cP. O adesivo testemunha apresentou uma viscosidade superior a este padrão, portanto não seria adequado para colagem de madeira, pois apresenta dificuldades de aplicação, além de, como explicado por Oliveira (2007), ocorrer sub-penetração do adesivo, formando uma linha de cola espessa. Observou-se que à medida que se aumentou a porcentagem de lignina nos tratamentos, os valores de viscosidade reduziram e apresentaram valores significativamente menores que a testemunha. Esse fato pode ser explicado pelo volume de água adicionado e gerado no processo de hidroximetilação. A baixa viscosidade destes adesivos também pode ser atribuída à presença e à quantidade de metanol (P.A.) adicionada, que tem a função de retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese, e foi utilizado em quantidade previamente fixada para todas as formulações adesivas. Os valores de viscosidade dos adesivos de T2, T3, T4 e T5 também não se apresentaram dentro dos padrões industriais, já que se observaram valores bem inferiores. Segundo Bianche (2014 citando FRUHWALD, 1977), ao se utilizar um adesivo de baixa viscosidade, pode ocorrer uma penetração excessiva do adesivo através dos poros da madeira, o que resulta sempre em uma quantidade não suficiente de adesivo na linha de cola. Porém, essa propriedade pode ser facilmente corrigida com adição de cargas.

A Tabela 2 apresenta os valores médios obtidos no teste de cisalhamento.

Tabela 2. Valores médios da resistência ao cisalhamento na linha de cola, em condição seca e úmida

Tratamento	Carga (Kgf/cm ²) Condição seca	Carga (Kgf/cm ²) Condição úmida
T1	21,93 B	20,73 B
T2	0,00 D	0,00 E
T3	16,62 C	9,13 D
T4	15,65 C	11,35 C
T5	24,83 A	24,25 A

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Scott Knott a 5% de significância.

Realizando uma comparação entre as duas condições, variações significativas ocorreram apenas entre T2 e T3, ou seja, os adesivos com adição de lignina hidroximetilada com porcentagem inferior a 50 %, conferiram a mesma resistência para condição seca e úmida, o que pode ser explicado pelo fato do caráter hidrofóbico da lignina conferir maior resistência ao rompimento. T5 apresentou os maiores valores médios, em ambas as condições, inclusive superior ao adesivo testemunha (T1), resultado extremamente satisfatório.

CONCLUSÃO

Conclui-se que a reação de hidroximetilação aumentou a reatividade da lignina com o formaldeído; adesivos sintetizados com lignina hidroximetilada apresentam menor tempo de cura; as propriedades que apresentaram baixos valores podem ser corrigidas durante o processo de hidroximetilação, reduzindo o volume de água adicionado; o caráter hidrofóbico da lignina conferiu maior resistência ao rompimento na linha de cola, conferindo semelhança à resistência das juntas coladas entre a condição seca e a condição úmida. Conclui-se também que o adesivo do tratamento T5 apresentou as melhores propriedades mecânicas, superando

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

inclusive o adesivo testemunha, e por isso tem grande potencial para maiores estudos até que esteja pronto para utilização comercial.

AGRADECIMENTOS

À professora Angélica de Cassia Oliveira Carneiro, ao LAPEM, à SIF, à UFV e à CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

BIANCHE, J. J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. 85 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. Dissertação (Mestrado), UFLA, Lavras, 2014.

DEMUNER, I.F., COLODETTE, J.L., DEMUNER, A. J., JARDIM, C, M. **Biorrefinery Review: Wide-Reaching Products Through Kraft Lignin**. Bioresources, p. 1-39 Viçosa, 2019.

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla**. 2015. 178 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015.

FELDMAN, D., LACASSE, M., E BEZNACZUK, L.M. (1986). **Prog. Polym. Sci.** 12, 271

FERREIRA, J. C; Síntese de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina, Tese (Doutorado), Viçosa, 2017

FOELKEL, C. **Química dos processos de produção de celulose**. Viçosa, MG: UFV, 1977. Apostila do Curso de Mestrado.

GLASSER, W.G, and Sarkanen, S. **Lignin, properties and materials**. United States, 1989.

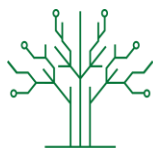
INDÚSTRIA BRASILEIRA DE FLORESTAS. Disponível em <<http://www.iba.org/pt/>>.

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.

LUONG, N. D., BINH, N. T. B., DUONG, L. D., KIM, D. O., KIM, D-S., LEE, S. H., KIM, B. J., LEE, Y. S., NAM, J-D. An eco-friendly and efficient route of Lignina extraction from

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. **Polymeres**, South Korea, v. 68, p. 879-890, 2012.

MANKAR, S. S., CHAUDHARI A. R.; SONI, I. Lignin in phenolformaldehyde adhesives. **International Journal of Knowledge Engineering**, Ipswich, v. 3, n. 1, p. 116-118, 2012.

MARRA, A. A. **Technology of Wood Bonding – Principles in Practice**. New York, Van Nostrand Reinhold. 1992, p. 453-454.

OLIVEIRA, J. T. S., FIEDLER, N. C., NOGUEIRA, M. (Eds.). **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro II**. Vitória: Gráfica Aquarius, 2007, p 99-128.

PIZZI, A, MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. New York, 2003.

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

SILVA, D. L. **Influência da adição de nanocristais e nanofibrilas de celulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis ativas à base de pectina**. 187p. Tese. Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa. 2016.

Realização:

