



I SEMINÁRIO ONLINE:
TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS DE LIGNINA DE PINUS
HIDROXIMETILADA

Iris A. Silva¹, Larissa C. Santos², Angélica de Cássia O. Carneiro², Sabryna L. R. de Oliveira², Vivian S. Santos²

¹UFV- Universidade Federal de Viçosa. E-mail: iris.silva@ufv.br ²UFV

Resumo: Esse trabalho teve como objetivo aumentar a reatividade da lignina Kraft de pinus através da reação de modificação de hidroximetilação, para incluir a lignina na síntese de adesivos fenólicos e avaliar seu efeito sobre as propriedades dos mesmos. Depois de hidroximetilada, a lignina foi utilizada na síntese de adesivo, substituindo o fenol nas proporções 25, 50, 75 e 100%. Foram observadas diferenças significativas entre o pH, tempo de gelatinização, teor de sólidos e viscosidade dos adesivos e realizou-se a colagem da madeira para avaliação da resistência na linha de cola, nas condições seca e úmida. Concluiu-se que o tratamento T5 apresentou melhores propriedades para a síntese de adesivos lignina-fenol-formaldeído.

Palavras-chave: adesivos fenólicos, hidroximetilação, lignina Kraft

INTRODUÇÃO

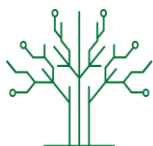
Em 2018 o Brasil foi o segundo país que mais produziu celulose no mundo. Só no primeiro semestre de 2020 o Brasil produziu mais de 10 milhões de toneladas de celulose, considerando os processos químicos de fibra curta e longa, e a pasta de alto rendimento. Houve um crescimento de 5,1% frente o primeiro semestre de 2019 (IBÁ, 2020).

Atualmente, o processo de polpação Kraft é o mais utilizado no mundo. Este processo químico visa desconstituir a estrutura da lamela média da parede celular, formada principalmente por lignina, e assim, individualizar as fibras da madeira (FAVARO, 2015). O processo de obtenção da celulose gera o subproduto denominado licor negro, que contém lignina dissolvida combinada com os reagentes químicos remanescentes (SOSA, 2007). Segundo Foelkel (1982), o licor negro é extremamente complexo, e apresenta grande número de compostos orgânicos em adição aos seus componentes inorgânicos.

Nas indústrias de celulose, a lignina removida da madeira e contida no licor negro é utilizada principalmente na geração de energia da própria fábrica. Mas ela também pode ser precipitada do licor negro e ser utilizada como fonte de compostos químicos em outras aplicações. Luong et al. (2011), constata que frente à realidade das indústrias de não conseguirem consumir todo o licor negro produzido, muitos estudos sobre a lignina estão sendo realizados para a sua conversão em produtos de alto valor agregado. Para Alonso et al. (2004) a lignina possui um grande potencial para muitos usos industriais, como dispersantes e aditivos de concreto, produção de surfactantes, coque metalúrgico, liberação controlada de herbicidas, quelação de metais, fonte de energia na indústria de celulose e como briquetes, e na síntese de adesivos para madeira. Alonso et al. (2004) e Pizzi e Mittal (2003) afirmam ainda que, considerando a

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

estrutura polifenólica da lignina na madeira, o adesivo à base desta, mostra-se bastante promissor.

Muitos estudos vêm sendo realizados utilizando lignina Kraft como constituinte de adesivos fenólicos para madeira. Um obstáculo à sua utilização em adesivos para madeira, especificamente em adesivos fenólicos, é sua baixa reatividade com o formaldeído; no entanto, existem algumas reações de modificação química que podem ser aplicadas para aumentar sua reatividade, com vistas para sua viabilização em adesivos para madeira. A modificação estrutural da lignina pode ser realizada pela fragmentação da molécula, adição ou remoção de grupos funcionais de interesse e, ou criação de novos sítios quimicamente ativos (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Uma destas modificações é a hidroximetilação que tem como intuito introduzir grupos metílicos nas posições reativas da molécula de lignina, principalmente nas posições orto do anel aromático, aumentando o número de sítios de ligação e, conseqüentemente, sua reatividade com o formaldeído.

Dito isto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar adesivos fenólicos com a substituição do fenol pela lignina Kraft de pinus hidroximetilada e avaliar as suas propriedades.

MATERIAL E MÉTODOS

Nesse trabalho a lignina Kraft em pó utilizada foi fornecida por uma indústria de polpa celulósica. Para a confecção das juntas coladas, utilizaram-se lâminas de madeira de *Pinussp*.

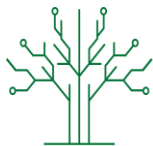
A lignina Kraft de pinus foi hidroximetilada na proporção 0,1:1 com formaldeído. Essa reação de modificação foi feita diluindo-se a lignina na água deionizada, na proporção 1:2 (lignina: água deionizada), a esta mistura foi adicionado formaldeído, e o pH desta mistura foi ajustado para 12 com adição de NaOH 50 %. O conjunto foi aquecido à temperatura de 40 °C, em banho-maria, sob agitação, por 4 horas.

Para sintetizar o adesivo fenol-formaldeído testemunha, adicionou-se 81,08 g de formaldeído, 48,45 g de fenol e 4,80 g de NaOH 50%, nesta ordem, em um balão de fundo chato de duas entradas, que foram aquecidos a ± 90 °C e mantidos a essa temperatura por 2 horas, sob constante agitação. Foram adicionadas 3 cargas de 4,8 g de NaOH à 50%, em tempos de reação pré-determinados. Após a adição da última carga de NaOH a reação prosseguiu por mais 5 min. Após esse intervalo, o adesivo foi resfriado em banho de gelo, até atingir temperatura de 25 °C. Foram sintetizados também quatro adesivos lignina-fenol-formaldeído, utilizando-se a lignina Kraft de pinus hidroximetilada como substituta do fenol nas proporções de 25, 50, 75 e 100 %. Os cinco adesivos foram caracterizados quanto ao *gel time*, pH, teor de sólidos e viscosidade.

Para a confecção das juntas coladas utilizaram-se duas lâminas sobrepostas, sobre as quais se aplicou 250 g/m² de adesivo, em face dupla, com o auxílio de pincéis. As juntas foram pré-prensadas por 6 minutos, e então prensadas em prensa hidráulica durante 8 minutos. Após a prensagem, as juntas coladas foram armazenadas à temperatura ambiente para resfriamento. Para cada formulação adesiva foram obtidos

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

60 corpos-de-prova. A determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola foi realizada em duas condições: i) após a aclimação à 25 °C e 65% de UR; e ii) após 24 horas de imersão em água, utilizando-se 30 corpos-de-prova em cada condição. Os corpos de prova foram submetidos à tensão de ruptura ao cisalhamento na linha de cola em uma máquina pneumática de ensaio de cisalhamento na colagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios das propriedades do adesivo testemunha e dos quatro tratamentos referentes aos adesivos lignina-fenol-formaldeído.

Tabela 1. Valores médios das propriedades dos adesivos sintetizados

Tratamento	Gel time (s)	pH	TS (%)	Viscosidade (cP)
T1	189,67 A	11,58 B	47,33 A	1033,33 A
T2	99 C	10,74 D	25 C	3,27 B
T3	87 D	11,44 C	30,67 C	2,33 B
T4	142,33 B	11,56 B	39,67 B	9,4 B
T5	130 B	11,82 A	37,33 B	21,17 B

Onde: T1 – testemunha; T2 – 100% lignina modificada; T3 – 75% lignina modificada T4 – 50% lignina modificada, T5 – 25% lignina modificada. Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Scott Knotta 5% designificância.

Foi observada diferença significativa entre os tratamentos quanto ao *gel time*, com o maior valor observado para T1, ou seja, a introdução da lignina Kraft na composição do adesivo reduziu o tempo de cura dos mesmos, não implicando em maiores tempos de prensagem.

Observou-se que o pH dos adesivos sintetizados aumentou conforme maior porcentagem de lignina modificada, variando de 10,74 a 11,82. Segundo Marra (1992), os valores de pH para adesivos fenólicos de natureza alcalina geralmente variam de 9 a 12.

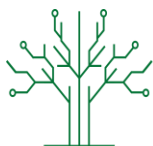
Todos os adesivos apresentaram teor de sólidos inferior a 50%, sendo o maior valor observado em T1. Dentre os adesivos sintetizados com lignina modificada, o T4 foi o que apresentou maior teor de sólidos, essa é uma propriedade importante na formação da linha de cola.

A viscosidade do adesivo testemunha foi muito superior que a viscosidade dos demais; dentre os tratamentos, T5, adesivo com menor proporção de lignina hidroximetilada, foi o que obteve maior valor. Baixa viscosidade pode ocorrer uma penetração excessiva e “desaparecimento” do adesivo através da estrutura porosa da madeira e ocasionar linha de cola faminta (Bianche, 2014). Por outro lado, se a viscosidade estiver acima dos valores desejados, pode ocorrer sub-penetração do adesivo, criando uma linha de cola espessa, podendo comprometer alguns dos demais estágios de movimentação (OLIVEIRA et al., 2007).

O baixo teor de sólidos e a baixa viscosidade dos adesivos podem ser explicados pelo excesso de água derivado da etapa de hidroximetilação. Nessa reação

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

uma grande quantidade de água foi adicionada no intuito de solubilizar a lignina no processo de ajuste do pH.

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em função dos tratamentos e das condições do ensaio.

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

Tratamento	Carga cisalhamento seco (Kgf/cm ²)	Carga cisalhamento úmido (Kgf/cm ²)
T1	21,93 B	20,73 B
T2	0,00 E	0,00 E
T3	12,18 D	4,37 D
T4	18,32 C	10,37 C
T5	24,35 A	30,94 A

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

Nas duas condições do ensaio de cisalhamento foi observada diferença significativa entre os tratamentos quanto a carga máxima suportada. Tanto no ensaio seco quanto no úmido o T5 foi o que apresentou maior valor médio de resistência ao cisalhamento na linha de cola.

O desempenho inferior dos outros tratamentos se deve provavelmente à baixa viscosidade, pois, de acordo com Iwakiri (2005), adesivos de baixaviscosidade podem penetrar excessivamente na madeira, criando uma linha de cola faminta e, conseqüentemente, de baixa resistência.

CONCLUSÃO

A reação de hidroximetilação foi efetiva para aumentar a reatividade da lignina Kraft; A utilização da lignina Kraft extraída do licor negro como substituta do fenol na síntese de adesivos é possível; Dentre os tratamentos, T5 foi o que apresentou melhores propriedades para a síntese de adesivos lignina-fenol-formaldeído.

AGRADECIMENTOS

À professora Angélica de Cássia Carneiro, ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), à Universidade Federal de Viçosa (UFV), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), e às empresas parceiras. .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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>.

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

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.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída.** Curitiba: Fupef. 254 p. 2005.

MARRA, A. A. *Technology of wood bonding – principles in practice.* New York, VanNostrandRenhold. 453p., 1992.

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.

SOSA, I. R. H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação.** 2007. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

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.

FOELKEL, C. **Química dos processos de produção de celulose.** Viçosa, MG: UFV, 1982. Apostila do Curso de Mestrado.

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 black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. **Polymeres**, South Korea, v. 68, p. 879-890, 2011.

Realização:

