

I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS DE LIGNINA DE PINUS
DESMETILADA

Larissa C. Santos¹, Ana M. M. L. Carvalho², Angélica de C. O. Carneiro², Vivian S. Santos², Eduarda M. A. C. Piau².

¹UFV – Universidade Federal de Viçosa. E-mail: lari.carvalhoufv@gmail.com ²UFV

Resumo: A lignina Kraft é um subproduto da polpação Kraft, a mais utilizada no mundo para produzir celulose. A polpação Kraft gera como resíduo o licor negro, que é queimado nas caldeiras de recuperação para produção de energia, porém, o novo desafio das indústrias de celulose é converter a produção para uma biorrefinaria, que produza não apenas polpa, mas também outros produtos valiosos a partir dos, até então, resíduos. Para tanto, a lignina Kraft precisa ser reativa e de fácil interação com compostos diversos e, por isso busca-se melhorar sua reatividade, como neste trabalho, onde se utilizou a reação de desmetilação para posterior inclusão da lignina modificada na síntese de adesivos fenólicos. A lignina foi desmetilada e utilizada na síntese de 4 adesivos, além do testemunha. Todos foram caracterizados e realizou-se teste de resistência ao cisalhamento. A testemunha apresentou maior tempo de gelatinização, estatisticamente igual ao adesivo com menor teor de lignina; o pH de todos os adesivos foi estatisticamente diferente entre si, com a testemunha apresentando menor valor; os maiores teores de sólidos foram encontrados em T1 e T3; a viscosidade do adesivo testemunha foi maior que a dos demais. O teste de cisalhamento na condição seca mostrou que os adesivos com lignina foram superiores à testemunha; na condição úmida observamos comportamento semelhante, com resistência superior atribuída à T5; Concluimos que a desmetilação foi eficiente para aumentar sua reatividade, pois apesar das diferenças quanto às propriedades reológicas, a resposta principal do cisalhamento mostrou superioridade dos adesivos modificados.

Palavras-chave: Biorrefinarias, lignina Kraft, síntese adesiva.

INTRODUÇÃO

A lignina é o composto aromático dominante na natureza (RAGAUSKAS et al., 2014); é uma macromolécula heterogênea, de estrutura ramificada e composta por unidades de fenilpropano, unidas por ligações éter e carbono-carbono, que é formada através da polimerização desidrogenativa dos álcoois p-coumarílico, coniferílico e sinapílico. Esses álcoois dão origem, respectivamente, às ligninas p-hidroxifenilpropano, guaiacil e siringil (SANTOS, 2016). 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 (ARITON et al., 2013). A lignina Kraft, por sua vez, é a lignina residual do processo de polpação Kraft, o mais utilizado no Brasil e no mundo para a produção de celulose (IBÁ, 2019). A lignina Kraft está contida no licor negro, o principal subproduto da indústria de celulose e, atualmente, é majoritariamente destinado para a produção de energia elétrica, através da queima nas caldeiras de recuperação das fábricas (FAVARO, 2015). Porém, com o substancial e constante aumento da produção e consumo de celulose no mundo, tem aumentando, conseqüentemente, a geração de licor negro, que não é totalmente consumido pelas fábricas, dada a limitação das plantas de recuperação (DIAS, 2014).

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

Desta forma, surge o novo desafio das indústrias de celulose: converter a produção para uma biorrefinaria, que não só produza polpa, mas também desenvolva outros produtos valiosos a partir dos, até então, resíduos Silva (2010). Dessa forma, vem sendo estudadas formas de atribuir melhor aproveitamento à lignina e, assim, gerar maior valor agregado (RAGAUSKAS et. al., 2014). Uma das alternativas é a sua aplicação na síntese de adesivos para madeira à base de fenol-formaldeído, no qual o fenol, um composto de origem petrolífera, pode ser substituído pela lignina (SANTOS, 2016). No entanto, a lignina possui baixa reatividade com o formaldeído e, por isso, a modificação química da lignina, de modo a aumentar a sua reatividade com o formaldeído, surge como forma de tornar o seu uso em adesivos viável (DIAS, 2014).

Já existem utilizações estabelecidas para a lignina e muitas pesquisas testam sua incorporação aos adesivos fenólicos utilizados na colagem da madeira, encontrando como principal obstáculo à baixa reatividade com formaldeído (SANTOS, 2016). No entanto, existem algumas alternativas para aumentar a reatividade da lignina, como as reações de modificação; a desmetilação, por exemplo, é uma reação em meio ácido que promove a remoção dos grupos metis das posições orto e para das unidades do fenilpropano, liberando sítios reativos para ligação com formaldeído (DEMUNER, 2019). A desmetilação é uma reação de modificação química da estrutura da lignina, cujo objetivo é aumentar o número de grupos (-OH) livres na molécula através supressão dos grupos metoxílicos presentes nos carbonos C3 e C5 (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010; HU et al., 2011). Mais da metade dos grupos hidroxila aromáticos potencialmente reativos na lignina Kraft são bloqueados por grupos metil (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010), e Okamoto et al (1996) acreditam que se esses grupos metoxi puderem ser removidos, o material resultante terá muito mais grupos fenólicos livres e, portanto, será mais reativo. Há relatos na literatura de desmetilações de lignina Kraft por tratamento com sal hidro-halogeneto de amina (YAN et al., 1981), etanotiolato de sódio (CAMPION et al., 1998), iodociclohexano (YAN et al., 2016), enxofre (AN et al., 1995; WU et al., 2001;), ácido bromídrico (CHUNG; WASHBURN, 2012), iodeto de hidrogênio (ZULUAGA et al., 2018), entre outros. A reação de desmetilação da lignina Kraft também pode ser realizada utilizando ácidos fortes, sendo os mais indicados o ácido iodídrico (HI), ácido bromídrico (HBr) e o ácido clorídrico (HCl); dentre estes, o ácido clorídrico é o de menor reatividade (HI > HBr > HCl), porém, é o menos nocivo e de custo consideravelmente baixo, o que viabiliza a sua utilização no processo de produção de adesivos (MORRISON; BOYD, 1976 apud FERREIRA, 2017).

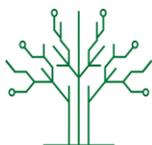
Existe grande interesse em agregar valor à lignina Kraft de eucalipto, principalmente por ser derivada de matéria-prima renovável. Por esse motivo busca-se melhorar a reatividade da lignina, como neste trabalho, onde se aplicou a reação de desmetilação para posterior inclusão da lignina modificada na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

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se lignina Kraft de pinus fornecida por uma empresa produtora de celulose. A lignina foi precipitada do licor negro por acidificação e doada sob a forma de pó. A metodologia da reação de desmetilação foi adaptada dos trabalhos de Santos et al. (2001), Hu et al. (2011), Ferhan et al. (2013), Santos et al. (2013), Hu et al. (2014), Song et al. (2016), Li et al. (2017), Nikafshar et al. (2017) e Zhao e Abu-Omar (2017): a

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

lignina Kraft foi misturada à ácido clorídrico 37 % (na proporção 0,2 lignina:1 HCl m/m) em erlenmeyer, e levado a chapa aquecida à ± 90 °C, onde a reação ocorreu por 1 hora a 90 °C; o produto desta reação foi lavado com água deionizada (3x o volume inicial da reação) e seco em estufa à 40 °C por 48 horas. Foram sintetizados 5 adesivos, a saber: T1 - adesivo fenólico testemunha, a partir da metodologia de Khan et al. (2014), adaptada por Santos et al. (2016): adicionou-se 81,08 g de formaldeído, 48,45 g de fenol, 4,8 g de NaOH (50 %) em um em um balão de fundo chato de duas entradas, acoplado a um condensador e um termômetro; este conjunto foi aquecido à ± 90 °C por 2 horas e, em períodos pré-determinados, mais 3 cargas de NaOH foram adicionadas à solução. Após a última carga de NaOH, a reação continuou por mais 5 minutos e, então, foi cessada. Nos demais tratamentos, o fenol foi substituído pela lignina desmetilada nas proporções de 100 (T2), 75 (T3), 50 (T4) e 25% (T5) (Tabela 1). Foram adicionados 20 g de metanol (P.A.) de modo a retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese dos adesivos de lignina. Os adesivos sintetizados foram caracterizados quanto ao pH, tempo de gelatinização, teor de sólidos, e viscosidade.

Tabela 1 – Descriminação dos adesivos sintetizados

Tratamento adesivo	Lignina Kraft desmetilada:fenol (%)
T1 (testemunha)	0:100
T2	100:0
T3	75:25
T4	50:50
T5	25:75

Para avaliação da resistência mecânica dos adesivos sintetizados, foram confeccionadas juntas coladas em madeira de *Pinus* sp.: os adesivos foram aplicados à gramatura de 250 g/m² em um par de tábuas, as quais foram prensadas e posteriormente seccionadas para confecção dos corpos de prova, segundo a norma ASTM D-2339 2008 (ASTM, 2011); os corpos-de-prova foram submetidos ao teste de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em condições seca e úmida (após imersão em água deionizada por 24 horas). 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

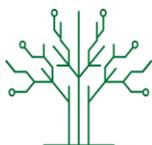
Os adesivos sintetizados foram caracterizados quanto às suas propriedades reológicas, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Valores médios das propriedades dos adesivos sintetizados

Tratamento	Gel time (s)	pH	Teor de Sólidos (%)	Viscosidade (cP)
T1	190 A	11,58 E	47 A	1033 A
T2	82 D	13 D	29 C	73 B
T3	104 B	13 C	44 A	41 B
T4	91 C	13 B	37 B	21 B
T5	183 A	13,4 A	26 C	9 B

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

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

Houve diferença significativa entre os valores obtidos para *gel time* entre todos os adesivos sintetizados com adição de lignina; e somente T5 foi estatisticamente igual à T1 (testemunha), possivelmente por ser o tratamento com menos adição de lignina. O maior valor de *gel time* foi observado para T1 (189,67 s) e o menor, para T2 (82 s), justamente o tratamento que recebeu maior adição de lignina, o que nos permite supor que a adição de lignina Kraft desmetilada exerce influência no tempo de cura do adesivo, reduzindo-o. Todos os tratamentos apresentaram valores estatisticamente diferentes entre si de pH, com destaque para T1 (11,58) e T5 (13,4). Apesar de a desmetilação da lignina Kraft ter sido realizada em meio ácido, houve necessidade de elevação do pH do produto desmetilado antes da síntese adesiva – que também é realizada em ambiente ácido – o que justifica os altos valores observados. Também foram constatadas diferenças significativas entre os valores de teor de sólidos dos tratamentos: T1 e T3 são estatisticamente iguais, assim como T2 e T5; apenas T4 foi estatisticamente diferente dos demais. O maior valor de viscosidade foi observado para o adesivo testemunha, o que condiz com as expectativas, visto que a lignina desmetilada foi solubilizada em água deionizada para correção do pH, o que claramente influenciou no valor de viscosidade. Os adesivos testados quanto à resistência ao esforço de cisalhamento, e os resultados são apresentados na tabela 2.

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

Tratamento	Carga cisalhamento seco (MPa)	Carga cisalhamento úmido (MPa)
T1	1,46 C	0,22 D
T2	2,07 B	0,74 C
T3	2,09 B	0,91 B
T4	2,15 B	1,04 B
T5	2,38 A	2,03 A

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

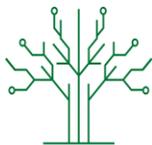
Os testes foram realizados nas condições seca e úmida. Na condição seca observamos que todos os adesivos com adição de lignina Kraft desmetilada foram superiores ao adesivo testemunha quanto à resistência mecânica, com o maior valor encontrado para T5, indicando possível nível ótimo de adição de lignina Kraft. Na condição úmida observamos comportamento semelhante dos dados, com resistência muito superior atribuída à T5, em detrimento do valor reduzido obtido em T1.

CONCLUSÃO

A partir das informações coletadas podemos concluir que a reação de desmetilação da lignina Kraft de pinus foi eficiente para aumentar sua reatividade e interação com o formaldeído, pois apesar das diferenças observadas quanto às propriedades reológicas dos adesivos, a resposta principal encontrada nos resultados de cisalhamento mostrou uma superioridade dos adesivos modificados. Entre todos os tratamentos, T5 apresentou os maiores valores de resistência mecânica, superando,

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

inclusive, o adesivo testemunha, sendo, portanto, considerado o de maior potencial para estudos sequenciais e aplicação na indústria.

AGRADECIMENTOS

Às professora Angélica de Cassia Oliveira Carneiro e Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, 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

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

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.

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

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

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 lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. **Polymers**, 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.

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

Realização:

