

I SEMINÁRIO ONLINE:

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

Santos, V. S.¹, Santos, L. C.², Carneiro, A. de C. O.², Silva, I. A.², Oliveira, S. L. R.²

¹UFV – Universidade Federal de Viçosa. E-mail: vivian.s.santos@ufv.br ²UFV

Resumo: A lignina é o principal componente do licor negro, um subproduto do processo de polpação Kraft da madeira nas indústrias de celulose. É utilizado principalmente para a queima, porém, vem sendo estudadas alternativas para a sua utilização em diversos produtos, dentre eles, a síntese de adesivos fenólicos. Um dos desafios é a baixa reatividade da lignina com o formaldeído nos adesivos e, por isso, as reações de modificação surgem como alternativa para melhorar essa propriedade. Objetivou-se realizar reação de desmetilação na lignina Kraft de eucalipto para a síntese de adesivos lignina-fenol-formaldeído e avaliar suas propriedades. Na síntese dos adesivos lignina-fenol-formaldeído, o fenol foi substituído pela lignina nas proporções de 25, 50, 75 e 100 %. Os adesivos foram caracterizados quanto ao pH, tempo de gelatinização, teor de sólidos e viscosidade e realizou-se teste de resistência mecânica ao cisalhamento na linha de cola das juntas coladas. T5 apresentou o menor tempo de gelatinização. A testemunha (T1) apresentou o menor pH e obteve o maior teor de sólidos. Os adesivos com lignina apresentaram viscosidade extremamente baixa em relação à testemunha. Em condição seca, os adesivos à base de lignina apresentaram valores inferiores à testemunha, exceto o adesivo T5, que também superou T1 em condição úmida. O adesivo T5 foi o que mais se assemelhou à testemunha, mostrando ser o tratamento mais viável para a síntese de adesivos.

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

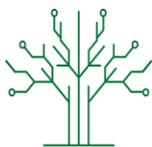
INTRODUÇÃO

A lignina é o polímero 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. Ela 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).

O licor negro é o principal subproduto do processo de polpação Kraft nas indústrias de celulose, e nele está contida a lignina Kraft, que é usada principalmente para obtenção de energia, através da queima do licor negro (DIAS, 2014). A lignina Kraft pode ser extraída do licor negro, porém, apenas uma pequena fração, cerca de 1 a 2 %, é extraída e comercializada (DEMUNER et al., 2019). Segundo dados da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2019), a produção das indústrias de celulose vem aumentando ao longo dos últimos anos, com aumento de 8 % entre os anos de 2018 e 2019. Com isso, o volume de licor negro gerado aumentou e, conseqüentemente, o volume de lignina também. Considerando que a capacidade das caldeiras de recuperação nas indústrias é limitada, é necessário encontrar alternativas para a destinação da lignina Kraft excedente.

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

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).

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada lignina Kraft de eucalipto precipitada do licor negro. A lignina foi modificada através do processo de desmetilação, seguindo metodologia adaptada com base nos 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), Freitas et al. (2017), Li et al. (2017), Nikafshar et al. (2017) e Zhao e Abu-Omar (2017), onde a lignina foi misturada à ácido clorídrico 37 % em balão de fundo chato, acoplado a um condensador, e levado a chapa aquecida por 1 hora a 90 °C. A proporção de lignina para a síntese do adesivo foi de 0,2:1 lignina:ácido clorídrico (m/m).

Para a síntese do adesivo fenol-formaldeído testemunha, foram adicionados em um balão de fundo chato de duas entradas, acoplado a um condensador, 81,08 g de formaldeído, 48,45 g de fenol, 4,8 g de NaOH (50 %). O 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. Para a síntese de adesivos fenol-formaldeído à base de lignina, o fenol foi substituído pela lignina desmetilada em diferentes proporções, de 25, 50, 75 e 100 %. Foram adicionados 20 g de metanol (P.A.) de modo a retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese.

Os adesivos sintetizados foram caracterizados quanto ao pH, tempo de gelatinização (*gel time*) teor de sólidos, e viscosidade. O adesivo foi aplicado à gramatura de 250 g/m² em juntas coladas de lâminas de madeira de pinus, as quais foram prensadas e posteriormente seccionadas para confecção dos corpos de prova. Após isso, foi realizado o teste de cisalhamento nos corpos de prova para determinar a resistência mecânica ao cisalhamento na linha de cola, nas condições seca e úmida, após imersão em água por 24 horas.

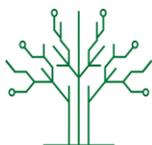
Para a análise estatística, foi feita a análise de variância com os dados referentes às propriedades dos adesivos e ao teste de resistência ao cisalhamento. Quando significativos, o teste de Scott Knott (P<0.05) foi aplicado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são representados os valores das propriedades dos adesivos sintetizados, onde T1 é o adesivo testemunha, sem adição de lignina, T2 é o adesivo com 100 % de lignina desmetilada, T3 contendo 75 %, T4 contendo 50 % e T5 contendo 25 % de lignina modificada.

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

Tabela 1. Valores médios das propriedades dos adesivos sintetizados

Tratamento	<i>Gel time</i> (s)	pH	TS (%)	Viscosidade (cP)
T1	189,67 B	11,58 C	47,33 A	1033,33 A
T2	163,33 B	13,41 A	33,67 C	28,33 B
T3	198,67 B	13,43 A	33,33 C	15,00 C
T4	276,67 A	13,40 A	32,33 C	11,67 C
T5	116,00 C	12,25 B	38,00 B	30,00 B

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

Quanto ao *gel time*, T5 apresentou o menor tempo de gelatinização. Os tratamentos T2 e T3 foram estatisticamente iguais à testemunha T1. Em apenas um dos tratamentos com lignina o *gel time* foi maior do que a testemunha, sendo que os outros tratamentos obtiveram valores menores ou estatisticamente iguais à testemunha. Assim, de forma geral, o tempo de gelatinização diminuiu com a presença de lignina no adesivo, o que pode ter ocorrido devido ao aumento das ligações reticuladas.

O pH dos tratamentos com lignina desmetilada foi significativamente maior em relação à testemunha, sendo T2, T3 e T4 significativamente iguais.

T1 obteve o maior teor de sólidos em relação aos demais tratamentos. T2, T3 e T4 obtiveram valores estatisticamente iguais. Percebeu-se que, com o aumento da proporção de lignina no adesivo, o teor de sólidos tende a diminuir. Segundo Dias (2014), o baixo teor de sólidos pode ser um indicativo da baixa reatividade da lignina com o formaldeído, ocorrendo a evaporação do formaldeído que não reagiu, além da formação de água, o que diminui o teor de sólidos.

Os adesivos com lignina apresentaram valores de viscosidade extremamente baixos quando comparados ao adesivo testemunha, sendo o adesivo T4 o que apresentou o menor valor. Isso também pode estar relacionada à baixa reatividade da lignina com o formaldeído.

Na tabela 2, estão apresentados os valores médios do teste de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em condições seca e úmida.

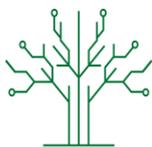
Tabela 2. Valores médios da resistência ao cisalhamento na linha de cola, em condição seca e úmida

Tratamento	Carga (Kgf/cm ²) Condição seca	Carga (Kgf/cm ²) Condição úmida
T1	21,93 B	20,73 B
T2	14,24 C	0,00 E
T3	14,33 C	7,27 C
T4	15,08 C	5,26 D
T5	30,43 A	30,91 A

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

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

Em condição seca, os adesivos à base de lignina apresentaram valores inferiores ao adesivo testemunha, com exceção do adesivo T5, o qual obteve o maior valor, de 30,43 Kgf/cm².

O tratamento T5 também superou o valor de resistência do adesivo testemunha em condição úmida, atingindo 30,91 Kgf/cm², valor que também superou o encontrado em condição seca. Os demais adesivos à base de lignina apresentaram valores drasticamente inferiores em relação à testemunha, sendo que o adesivo com 100 % de lignina modificada apresentou valor 0,00 de carga, o que indica que a adição de até 25% de lignina modificada pode ser utilizada.

CONCLUSÃO

Com o aumento de adição de lignina nos adesivos houve uma tendência de diminuição da viscosidade, do teor de sólidos e da resistência do adesivo à água; Os valores de viscosidade e de teor de sólidos do tratamento T5 foram maiores do que o dos demais adesivos à base de lignina, sendo, portanto, mais semelhantes aos valores obtidos pelo adesivo testemunha, o que pode explicar seu melhor desempenho; O adesivo T5 foi o que mais se assemelhou ao adesivo testemunha quanto às suas propriedades e sua resistência ao cisalhamento, mostrando-se como o adesivo com a proporção de lignina mais adequada e viável para a síntese de adesivos.

AGRADECIMENTOS

À professora Angélica de Cassia Oliveira 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

DEMUNER, I. *et al.* Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. **Bioresources**, Raleigh, v. 14, n. 3, p. 7543-7581, ago. 2019.

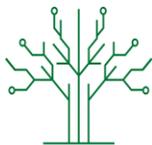
DIAS, L, M, S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

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.

RAGAUSKAS, A. J. et al. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, 2014.

Realização:





I SEMINÁRIO ONLINE:

TECNOLOGIA E INOVAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS

SANTOS et al. **Biorrefinaria & Bioenergia**: Cana-de-açúcar e Espécies Florestais. Viçosa: Editora UFV, 2013. 551 p.

SANTOS, Márcia França Ribeiro Fernandes dos. **Elaboração do Technology Roadmap para biorrefinaria de produtos da lignina no Brasil**. 2011. 307 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, L. C. **Síntese e caracterização de adesivos lignina-fenol-formaldeído para madeira e derivados**. 2016. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

ZHAO, Shou; ABU-OMAR, Mahdi M.. Synthesis of Renewable Thermoset Polymers through Successive Lignin Modification Using Lignin-Derived Phenols. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l.], v. 5, n. 6, p.5059-5066, 28 abr. 2017. American Chemical Society (ACS).

Realização:

