



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MARIA ÉVILYN PAIVA ALBUQUERQUE**

**SÍNTESE DE RESINAS LIGNO-FENOL-FORMALDEÍDO PARA APLICAÇÃO EM  
PAINÉIS DE MÉDIA DENSIDADE**

**FORTALEZA**  
**2020**

MARIA ÉVILYN PAIVA ALBUQUERQUE

SÍNTESE DE RESINAS LIGNO-FENOL-FORMALDEÍDO PARA APLICAÇÃO EM  
PAINÉIS DE MÉDIA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

Coorientador: Dr. Renato Carrhá Leitão.

FORTALEZA

2020

MARIA ÉVILYN PAIVA ALBUQUERQUE

SÍNTESE DE RESINAS LIGNO-FENOL-FORMALDEÍDO PARA APLICAÇÃO EM  
PAINÉIS DE MÉDIA DENSIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos  
Embrapa Agroindústria Tropical

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por proporcionar a vida e me dar forças.

A meus pais, Assis e Eva e as minhas irmãs, Jéssica e Emily por sempre estarem ao meu lado, incentivando a seguir em frente.

A Funcap, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

A Prof. Dr. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo e ao Dr. Renato Carrhá Leitão pela orientação.

Aos meus colegas do Laboratório de Tecnologia da Biomassa pelo respeito e auxílio no meu aprendizado.

Aos professores participantes da banca examinadora Profa. Dra. Maria Elenir Nobre Pinho Ribeiro e Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Enfim, a todos os que cruzaram meu caminho e de certa forma contribuíram para meu aprendizado durante o mestrado.

## RESUMO

O bagaço da cana-de-açúcar é fonte de biomassa lignocelulósica, constituída principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A lignina possui caráter aromático, tornando-a adequada para uso mais nobres tais como substituinte de fenol em resinas fenol-formaldeído. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar como substituinte do fenol em resinas fenol-formaldeído em diferentes proporções (0%, 40%, 50%, 70% e 100%), utilizando a fenolação para modificar a lignina, deixando-a mais reativa e aplicar essas resinas em painéis de média densidade (MDF). O procedimento experimental constituiu-se do tratamento do bagaço de cana-de-açúcar por meio da explosão a vapor seguida da extração da lignina por meio do processo organosolv, utilizando como solvente o etanol e como catalisador o ácido sulfúrico. A lignina foi caracterizada através de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Ressonância Magnética Nuclear (HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  NMR) e análise elementar. As resinas sintetizadas apresentaram baixo teor de formaldeído livre (até 0,81%) e foram caracterizadas por FT-IR, HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os painéis de MDF produzidos foram analisados por teor de absorção de água, inchamento e sua morfologia analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A partir dos resultados foi possível concluir que a lignina obtida do bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizada como substituinte parcial do fenol no desenvolvimento de resinas e no desenvolvimento de painéis de MDF.

**Palavras-chave:** Bagaço de cana-de-açúcar. Lignina. Organosolv. Resina Ligno-fenol-formaldeído.

## ABSTRACT

Sugarcane bagasse is a source of lignocellulosic biomass, consisting mainly of cellulose, hemicellulose and lignin. Lignin has an aromatic character, making it suitable for nobler use such as phenol substitute in phenol-formaldehyde resins. This work aimed to evaluate the lignin extracted from sugarcane bagasse as a substitute for phenol in phenol-formaldehyde resins in different proportions (0%, 40%, 50%, 70% and 100%), using phenolation for modify the lignin, making it more reactive and apply these resins to medium density panels (MDF). The experimental procedure consisted of the treatment of sugarcane bagasse by means of a steam explosion followed by the extraction of lignin through the organosolv process, using ethanol as a solvent and sulfuric acid as a catalyst. Lignin was characterized by Infrared Absorption Spectroscopy (FT-IR), Gel Permeation Chromatography (GPC), Nuclear Magnetic Resonance (HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR) and elementary analysis. The synthesized resins had a low content of free formaldehyde (up to 0.81%) and were characterized by FT-IR, HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The MDF panels produced were analyzed for water absorption, swelling and their morphology analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM). From the results it was possible to conclude that the lignin obtained from sugarcane bagasse can be used as a partial substitute for phenol in the development of resins and in the development of MDF panels.

**Keywords:** Sugarcane bagasse. Lignin. Organosolv. Ligno-phenol-formaldehyde resin.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Biomassa Lignocelulósica</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2</b>	<b>Processos de Fracionamento da Biomassa</b> .....	<b>10</b>
2.2.1	<i>Explosão a vapor</i> .....	11
2.2.2.	<i>Processo Organosolv</i> .....	12
<b>2.3</b>	<b>Lignina</b> .....	<b>14</b>
2.3.1	<i>Aplicações da lignina</i> .....	18
<b>2.4</b>	<b>Resina fenólica</b> .....	<b>19</b>
<b>2.5</b>	<b>Resina Ligno-Fenol-Formaldeído</b> .....	<b>20</b>
<b>2.6</b>	<b>Painéis De Fibra De Madeira</b> .....	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos</b> .....	<b>25</b>
4.2.1	<i>Processamento da biomassa</i> .....	25
4.2.2	<i>Extração da lignina</i> .....	26
4.2.3	<i>Isolamento da lignina</i> .....	26
4.2.4	<i>Caracterização da lignina</i> .....	27
4.2.4.1	Determinação do teor de pureza da lignina .....	27
4.2.4.2	Grupos funcionais e conteúdo relativo de lignina .....	28
4.2.4.3	Distribuição de massa molecular .....	29
4.2.4.4	Teor de hidroxilas fenólicas, alifáticas e ácidos carboxilas .....	29
4.2.4.5	Grupos funcionais e proporção relativa das unidades monoméricas da lignina .....	29
4.2.4.6	Porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e oxigênio (O) .....	30
4.2.5	<i>Síntese da resina fenol-formaldeído (resina de controle)</i> .....	30
4.2.6	<i>Síntese da resina ligno-fenol-formaldeído</i> .....	30
4.2.7	<i>Caracterização das resinas</i> .....	31
4.2.7.1	Propriedades físicas .....	31

4.2.7.2	Determinação dos grupos funcionais das resinas .....	32
4.2.7.3	Determinação da temperatura de cura das resinas .....	32
4.2.8	<i>Preparação dos painéis de fibra de média densidade (MDF)</i> .....	32
4.2.9	<i>Caracterização dos painéis de MDF</i> .....	33
4.2.9.1	Caracterização morfológica .....	33
4.2.9.2	Caracterização física .....	33
4.2.9.3	Ensaio mecânicos .....	34
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização da lignina</b> .....	<b>35</b>
5.1.1	<i>Determinação do teor de pureza da lignina</i> .....	35
5.1.2	<i>Determinação do teor de hidroxilas fenólicas, alifáticas e ácidos carboxilas</i> .....	35
5.1.3	<i>Porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O)</i> .....	37
5.1.4	<i>Determinação da massa molecular da lignina</i> .....	38
5.1.5	<i>Determinação dos grupos funcionais e conteúdo relativo</i> .....	40
5.1.6	<i>Determinação dos grupos funcionais e proporção relativa das unidades monoméricas da lignina</i> .....	41
<b>5.2</b>	<b>Caracterização das resinas</b> .....	<b>42</b>
5.2.1	<i>Propriedades físicas</i> .....	42
5.2.2	<i>Determinação dos grupos funcionais das resinas</i> .....	43
5.2.3	<i>Determinação da temperatura de cura das resinas</i> .....	45
<b>5.3</b>	<b>Caracterizações dos painéis</b> .....	<b>46</b>
5.3.1	<i>Caracterização física dos painéis de MDF</i> .....	47
5.3.2	<i>Ensaio mecânicos</i> .....	48
5.3.3	<i>Caracterização morfológica dos painéis de MDF</i> .....	48
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>53</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação com a utilização de materiais derivados de fontes não renováveis, tais como o petróleo, têm-se aumentado as buscas por fontes de matérias-primas renováveis para a substituição dos derivados do petróleo (ANG et al., 2019). A biomassa lignocelulósica tem grande potencial para substituir o petróleo como fonte de carbono. Contudo, para a utilização da biomassa se faz necessário o fracionamento em seus componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina (BRODIN, 2017).

Além das questões ambientais relacionadas ao uso de derivados do petróleo, há também o problema da crescente produção de resíduos agroindustriais que não estão sendo utilizados em nenhum meio comercial e há a necessidade de utilizá-la de forma sustentável, aproveitando todo o potencial da biomassa (CYBULSKA et al., 2017).

A composição da biomassa lignocelulósica varia com a espécie de vegetal, podendo ter de 35 a 50% de celulose, 20 a 35% de hemicelulose e 10 a 35% de lignina (BRODIN, 2017 e EFFENDI et al., 2008). Coníferas tendem a possuir lignina mais reativa por conta do maior teor de unidades guaiacila, que apresentam um grupo metoxila ligado ao anel aromático, enquanto folhosas possuem lignina com teor maior de unidades siringila, com duas metoxilas ligadas ao anel aromático (EFFENDI et al., 2008). Effendi e colaboradores ressaltaram que lignina extraída de bagaço de cana-de-açúcar pode ser promissora para utilização como substituinte do fenol, pois possui unidades *p*-hidroxifenila, em sua estrutura.

A lignina, por ser um composto polifenólico, é um substituinte potencial ao fenol em formulações de resina fenol-formaldeído. Contudo, por ser uma molécula complexa a sua aplicação se torna mais difícil, tornando-se necessária uma modificação apropriada da molécula a fim de aumentar sua reatividade. Dentre os processos relatados na literatura, a fenolação parece ser bastante promissora por ser eficiente e ter aplicação simples (ZHAO et al., 2016).

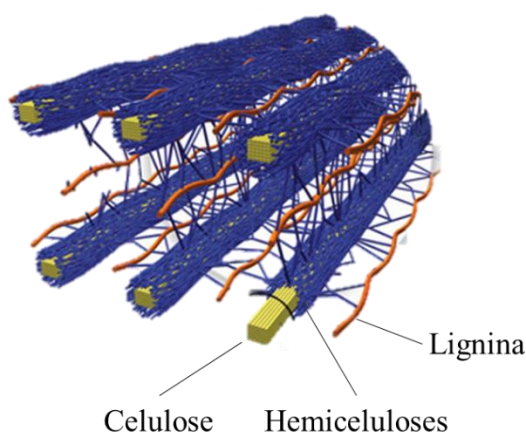
Assim, esse trabalho visa avaliar a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar como substituinte do fenol em resinas fenol-formaldeído em diferentes proporções, utilizando a fenolação para modificar a lignina e aplicar essas resinas em painéis de fibra de média densidade (MDF).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é a maior fonte renovável de materiais orgânicos presentes na natureza, tendo assim grande potencial para produção de materiais alternativos ao petróleo (KLASS, 1998). Essa biomassa tem como componentes majoritários a celulose (35 a 50%), hemicelulose (20 a 35%) e lignina (10 a 35%) e suas proporções variam de acordo com o tipo de biomassa (BRODIN, 2017; EFFENDI et al., 2008; TUMURULU et al., 2010). As cadeias de celulose estão empacotadas em microfibrilas envoltas em uma matriz de hemicelulose e lignina (Figura 1).

Figura 1 – Organização estrutural da parede celular da planta.



Fonte: Departamento de energia U.S (2016), adaptada por Evilyn Albuquerque.

O bagaço de cana-de-açúcar, resíduo da indústria alcooleira, pode ser citado como exemplo de biomassa lignocelulósica e pode ser utilizado na produção de biocombustíveis e de materiais de alto valor agregado, aumentando a lucratividade da agroindústria sem afetar a produção de alimento (HAQ et al., 2016; MENON e RAO, 2012; RAGAUSKAS et al., 2014).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) estima-se que a produção de cana-de-açúcar na safra 19/20 será de 642.700.000 t (CONAB, 2019), sendo o Brasil o maior produtor mundial, com grande potencial de produção de lignina para uso como matéria-prima de produtos com maior valor agregado.

## 2.2 Processos de Fracionamento da Biomassa

Apesar do grande potencial que a biomassa lignocelulósica apresenta, fatores tais como a recalcitrância da mesma fazem com que seja necessário o uso de pré-tratamentos eficientes para que esta seja fracionada em seus principais componentes (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009; LI et al., 2016; YOO et al., 2019; ZHAO et al., 2009). Os processos de pré-tratamento podem variar de acordo com a composição e tipo de biomassa. Coníferas podem ser mais difíceis de fracionar do que folhosas pois em sua composição a lignina proveniente desse tipo de biomassa contém maior quantidade de grupos guaiacila (G) e maior número de ligações C-C, o que influencia na sua recalcitrância (TU e HALLETT, 2019).

Em um processo de pré-tratamento efetivo ocorre solubilização da hemicelulose e quebra de ligações entre a lignina e a hemicelulose da parede celular (ZHAO et al., 2009). Decorrido a deslignificação da biomassa, a celulose se torna mais acessível para ser convertida em biocombustível (YOO et al., 2019) e a lignina proveniente do processo pode ser utilizada para produção de outros materiais de maior valor agregado.

Diversos métodos de pré-tratamento têm sido desenvolvidos, incluindo processos físicos, como a moagem, físico-químicos, como a explosão a vapor e químicos, usando ácidos ou bases para catalisar a hidrólise da biomassa, além de outros processos menos utilizados como o oxidativo, uso de amônia e dióxido de carbono também são citados na literatura (BRODIN et al., 2017; HENDRIKS e ZEEMAN, 2009, TRIBOT et al., 2019). Em alguns casos pode haver a combinação de processos de tratamento da biomassa para se obter melhor rendimento (BRODIN et al., 2017), como por exemplo a adição de base ao pré-tratamento térmico ou a combinação do processo oxidativo com o processo térmico (HENDRIKS e ZEEMAN, 2009). A escolha do pré-tratamento varia de acordo com a matéria-prima, a avaliação econômica e o impacto ambiental (HAQ et al., 2016; MENON et al., 2012). Cada material tem diferentes características estruturais, anatômicas e diferente composição química, o que influencia na eficiência do fracionamento (BRODIN et al., 2017).

Na biomassa, a hemicelulose está ligada quimicamente à lignina formando o complexo lignina-carboidrato, a lignina compacta a estrutura e as moléculas de glucose estão ligadas entre si formando a celulose principalmente na sua forma cristalina. Todas essas características impactam no processo de tratamento, deixando esse processo mais complexo. A maioria desses processos são aplicáveis em folhosas, contudo, as plantas coníferas têm maior

quantidade de celulose na forma cristalina e maior porcentagem de lignina, tornando o seu fracionamento mais complicado (BRODIN et al., 2017).

Cada processo de tratamento da biomassa tem vantagens e desvantagens. O pré-tratamento usando micro-organismos tem como vantagem um menor custo e gasto de energia, além da não utilização de reagentes químicos, contudo este método tem baixa velocidade de hidrólise comparado a outras tecnologias tais como hidrólise usando ácidos diluídos ou solventes orgânicos. Processos físicos têm alto custo energético como fator desfavorável, pois precisam de grande quantidade de energia. Nos processos químicos há a possibilidade do uso de bases, ácidos ou solventes orgânicos (organosolv).

Dentre esses processos pode-se destacar o explosão a vapor, que tem como principal vantagem o baixo impacto ambiental e o processo organosolv, que se destaca em comparação aos outros processos pela geração uma lignina relativamente pura como subproduto e pela possibilidade de recuperação e reutilização do solvente, reduzindo os custos (ALVIRA et al., 2010).

### *2.2.1 Explosão a vapor*

O processo de explosão a vapor é um processo que combina força mecânica e química. É um tratamento hidrotérmico no qual a biomassa é colocada em um recipiente com vapor d'água em condições pressão e temperatura elevadas e, após um curto período, é depressurizada repentinamente. Essa depressurização causa o rompimento das paredes celulares da biomassa. Por ser em alta temperatura há a formação de ácido acético a partir dos grupos acetila da hemicelulose e, também, a água se comporta como ácido, causando a solubilização da hemicelulose (ALVIRA et al., 2010).

Esse processo vem sendo utilizado em pesquisas para o pré-tratamento de biomassa, e se tem obtido sucesso com folhosas e resíduos de agricultura, mas não com coníferas devido ao baixo teor de grupos acetila na hemicelulose desses vegetais. Tem-se como desvantagem a degradação parcial da hemicelulose, quando aplicadas altas temperaturas. O produto dessa degradação afeta a fermentação desta fração da biomassa, que poderia ser utilizada para produção de etanol (BALA e SINGH, 2019; TUMULURU et al., 2019). Durante o processo há formação de ácido acético a partir dos grupos acetila da hemicelulose e alguns produtos de degradação dos açúcares podem ser formados. Compostos fenólicos podem também ser gerados

a partir da quebra da lignina durante o processo, mas essa geração varia de acordo com a biomassa utilizada (ALVIRA et al., 2010).

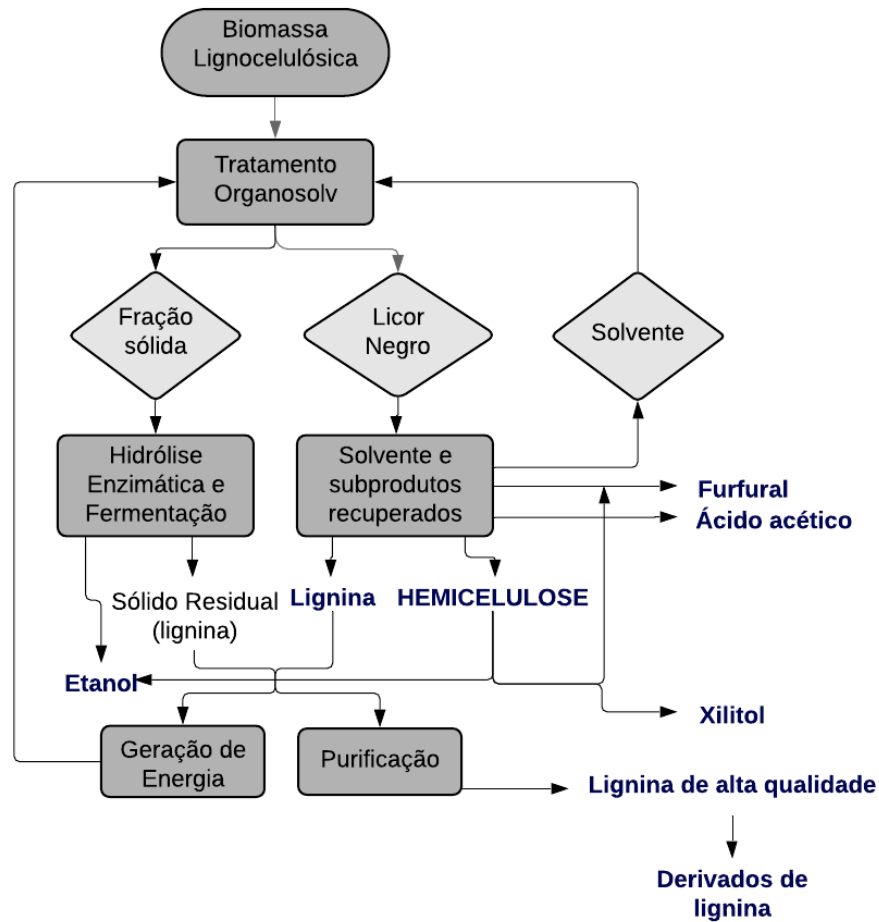
O uso desse método tem como pontos positivos a não utilização de solventes químicos, baixo impacto ambiental e recuperação total dos açúcares.

### 2.2.2 Processo Organosolv

O processo de extração organosolv consiste na utilização de solventes orgânicos, com ou sem o uso de um ácido mineral como catalisador, que aceleram a deslignificação e degradação da xilose, em alta temperatura, gerando hidrólise da lignina. Desse processo obtém-se três frações diferentes: após o processo de extração o substrato é filtrado gerando uma fração sólida, com a celulose, e uma fração líquida, chamada de licor negro, de onde será precipitado, em uma segunda etapa, a lignina (possivelmente com um pouco de resíduos de carboidratos), restando uma solução aquosa que contém a hemicelulose (composta principalmente de xilose no caso de folhosas ou resíduos da agricultura) (ZHAO et al., 2009). Esse processo vem chamando bastante a atenção dos pesquisadores por apresentar uma alternativa aos processos convencionais de extração da lignina, o *kraft* e o sulfito, que possuem diversas desvantagens tais como a poluição do ar e da água (ZHAO et al., 2009).

As vantagens desse processo são a facilidade de recuperar os solventes orgânicos utilizados no pré-tratamento e o isolamento da lignina como material sólido (ZHAO et al., 2009) que pode ser utilizado como subproduto para a produção de materiais de valores agregados. Essas vantagens estão dentro do conceito de biorrefinaria que considera a utilização de todos os componentes da biomassa. Um exemplo conceitual da biorrefinaria usando processo organosolv está apresentada no fluxograma da Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma do processo de pré-tratamento Organosolv com metanol ou etanol.

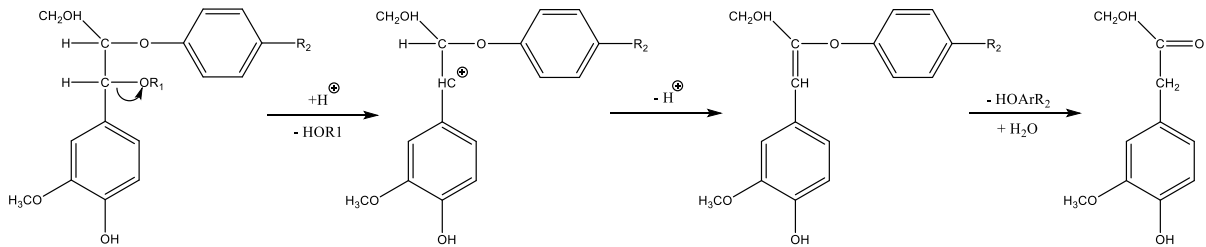


Fonte: ZHAO et al., 2009

Dentre as opções de solventes orgânicos, os mais utilizados no processo são álcoois de baixa massa molecular, por exemplo metanol e etanol, por razões econômicas (ALVIRA et al., 2010), sendo o etanol mais seguro pois é menos tóxico, preferindo-se o uso de álcoois primários que são melhores agentes para a deslignificação em comparação aos secundários e terciários (YAWALATA, 2001).

Durante o processo de extração organosolv ocorrem as reações: (1) A hidrólise das ligações internas da lignina (Figura 3); (2) A hidrólise das ligações glicosídicas na hemicelulose e dependendo das condições da extração também um pouco na celulose; (3) degradação dos açúcares em furfural e hidroximetilfurfural (HMF), seguidos da condensação entre a lignina e esses aldeídos. Um co-produto gerado durante o processo organosolv é o ácido acético, derivado da desacetilação da hemicelulose.

Figura 3 – Representação esquemática das principais mudanças que ocorrem na estrutura da lignina durante a extração organosolv catalisada por ácido.



Fonte: TEJADO et al., 2007

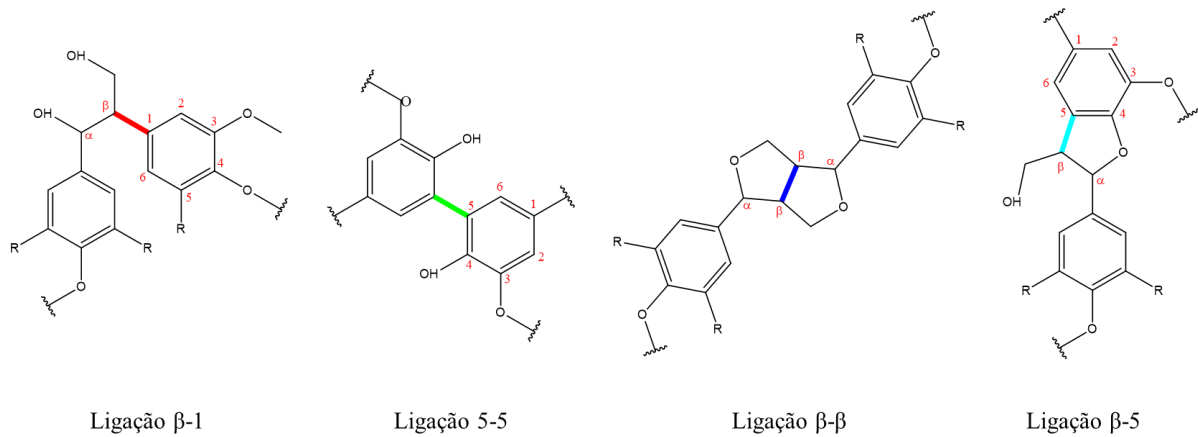
Ácidos orgânicos, como por exemplo o ácido acético, também podem ser usados no processo organosolv contudo, alguns estudos demonstraram que o uso desse reagente na extração da lignina causa inibição da interação entre as enzimas e a celulose, principalmente devido à acetilação da celulose durante o processo que substitui os grupos hidroxilas na celulose. Assim, não ocorre interação entre a celulase e a celulose por ligações de hidrogênio (ZHAO et al., 2009). Portanto, o uso do etanol no processo, em uma biorrefinaria, é mais interessante, mais seguro, tem menor custo e não causa inibição no processo de hidrólise enzimática da celulose.

## 2.3 Lignina

Lignina é o segundo composto mais abundante presente na biomassa lignocelulósica depois da celulose. É um biopolímero amorfo que contém, em sua estrutura, unidades aromáticas ligadas entre si por ligações carbono-carbono (C-C) (Figura 4) e ligações éter (C-O-C) (Figura 5) formando uma cadeia tridimensional que varia de acordo com a espécie da planta e a técnica de extração usada para isolar da biomassa (RAGAUSKAS et al., 2014; RALPH et al., 2007). A principal função da lignina na planta é servir como suporte mecânico, além de ser um ligante para as fibras da planta e um selante que reduz a permeabilidade da água (ANG et al., 2019, TRIBOT et al., 2019). A lignina também é um dos principais fatores que influencia na recalcitrância da biomassa (YOO et al., 2019). Por variar sua composição de acordo com a espécie de planta, a lignina nativa não tem uma estrutura consolidada. Sabe-se que sua estrutura (Figura 6) é composta por três monômeros que são derivados do álcool coniferílico, sinalpíico e *p*-cumarílico, respectivamente, unidades guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H) (RAGAUSKAS et al., 2014; RALPH et al., 2007) e que essas unidades

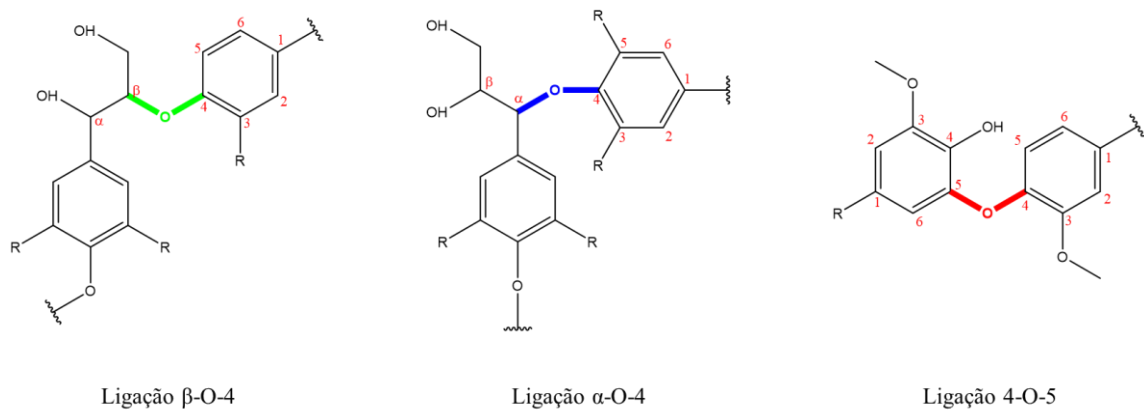
estão ligadas entre si formando uma molécula complexa. Em coníferas encontra-se lignina do tipo guaiacila (G), em folhosas do tipo guaiacila-siringila (GS) e do tipo *p*-hidroxifenila (HGS) em gramíneas (ANG et al., 2019, TRIBOT et al., 2019).

Figura 4 – Ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas da lignina.



Fonte: RALPH et al., 2007

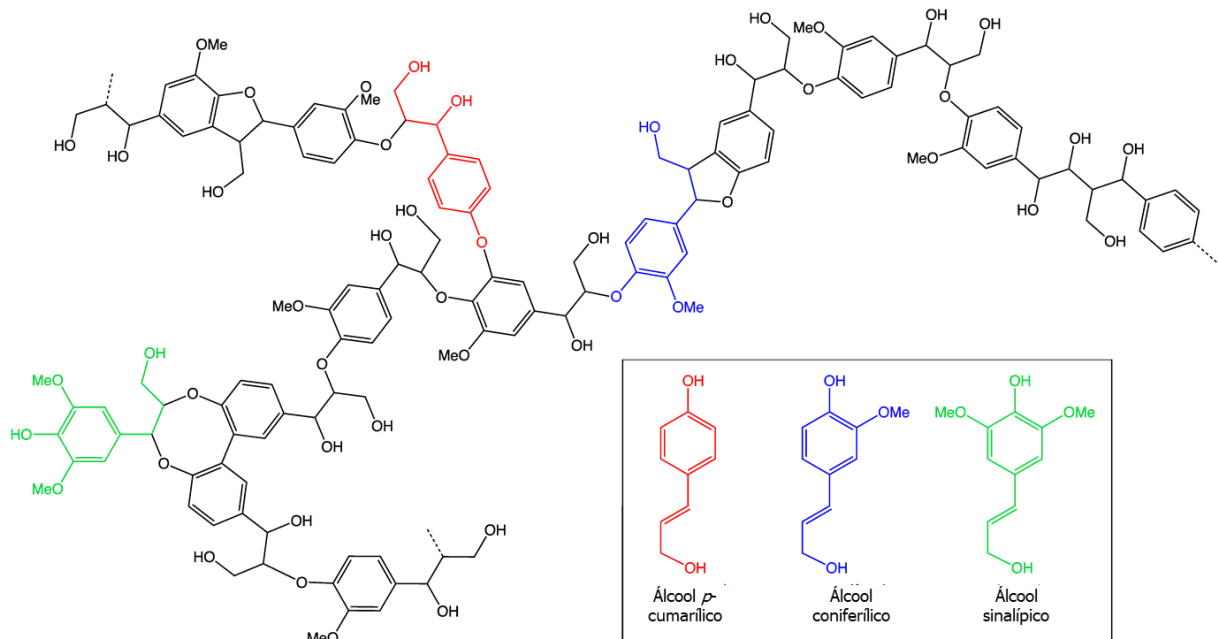
Figura 5 - Ligações éter entre as unidades monoméricas da lignina.



Fonte: RALPH et al., 2007

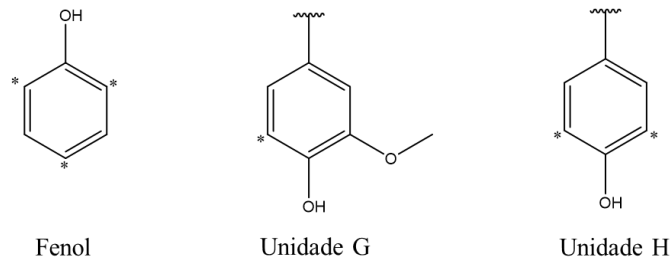


Figura 6 - Estrutura hipotética da lignina e seus precursores.



As unidades monoméricas da lignina se diferenciam principalmente pelo teor de metoxilas ligadas ao anel aromático podendo ter até dois carbonos ( $C_3$  e  $C_5$ ) disponíveis para reação com o formaldeído. Por conta dos anéis aromáticos presentes em sua estrutura, a lignina pode ser utilizada como substituinte do fenol em formulações de resina. As hidroxilas fenólicas e alifáticas presentes na estrutura da lignina podem formar compostos intermediários em meio básico que reagem com o formaldeído, e por isso seu uso pode ser adequado como reagente na síntese de resina. Como um composto polifenólico a lignina deveria se comportar como o fenol durante a reação com o formaldeído, formando ligações cruzadas para produzir uma resina hidrofóbica e insolúvel em água. Contudo, há certos obstáculos que impedem que a lignina seja efetivamente usada em resinas: menor quantidade de posições livres no anel aromático e impedimento estérico devido sua grande estrutura que, conseqüentemente, incorre em baixa reatividade se comparada à do fenol (Figura 7). Além disso a lignina pode sofrer reações de condensação, ficando ainda menos reativa (ANG et al., 2019).

Figura 7 – Sítios reativos das unidades G e H da lignina e do fenol.



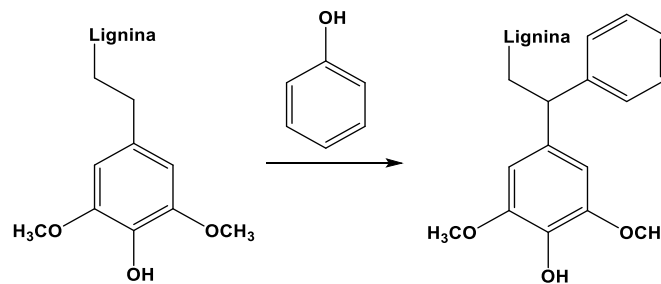
Modificações apropriadas podem ser feitas para tornar a lignina mais reativa e, podem ser citados seis processos diferentes de modificação da lignina: desmetilação, oxidação, hidroximetilação, fenolação, redução e hidrólise (Tabela 1).

Tabela 1 – Processos de modificação da lignina.

<b>Processo</b>	<b>Descrição</b>
Desmetilação	A desmetilação é um tratamento que tem como objetivo substituir os grupamentos metoxilas (-OCH <sub>3</sub> ) presentes nas unidades fenilpropanóides da lignina por grupos hidroxilas (-OH), aumentando, assim, a reatividade da lignina.
Oxidação	Através do tratamento oxidativo da lignina pode-se obter produtos monoméricos ou poliméricos tais como a vanilina, que podem ser usados em processos nas indústrias químicas e farmacêuticas.
Hidroximetilação	O processo de hidroximetilação aumenta a reatividade da lignina através da introdução de grupos funcionais reativos com a lignina. A introdução desses grupos tem um papel importante nas reações de cruzamento durante a cura de adesivos a base de lignina.
Fenolação	No processo de fenolação a lignina é modificada reagindo com o fenol, aumentando o teor de hidroxilas fenólicas.
Redução	No processo de redução são usados agentes redutores, tais como o borohidreto de sódio, com um catalizador, em uma mistura de solvente e água. Nesse processo irá ocorrer a redução de aldeídos e cetonas em álcoois.
Hidrólise	Na hidrólise ocorre a clivagem de ligações éter da lignina e assim se obtém fragmentos menores, aumentando sua reatividade.

Dentre esses processos a fenolação é mais apropriada para aplicação em resinas ligno-fenol-formaldeído por não encarecer o processo e por ser de fácil aplicação (YANG et al., 2015). A fenolação (Figura 8) consiste na modificação da lignina adicionando um anel fenólico na cadeia alifática, aumentando assim, a quantidade de hidroxilas fenólicas e, conseqüentemente, sua reatividade em relação ao formaldeído. O aumento no número de sítios reativos na lignina beneficia a síntese da resina, pois aumenta a eficiência das ligações cruzadas (ANG et al., 2019).

Figura 8 – Fenolação da lignina.



A lignina pode ser classificada em lignina nativa e técnica. A lignina nativa é a que se encontra na biomassa lignocelulósica sem nenhuma modificação. Quando a lignina é extraída da biomassa se torna lignina técnica e sua composição diferencia de acordo com o método de extração utilizado (CHIO et al., 2019). Dentre os processos de extração da lignina mais utilizados na indústria estão o processo *kraft* e o processo sulfito. Em comparação com os métodos utilizados na indústria, o processo organosolv produz lignina mais pura, e, portanto, mais adequada para ser utilizada em resina, pois o teor de pureza influencia na sua síntese.

### 2.3.1 Aplicações da lignina

A lignina tem diversas possíveis aplicações que já vem sendo reportadas na literatura e estão apresentadas na Tabela 2. Apesar disso, apenas 2% da lignina que é produzida como resíduo nas indústrias são utilizadas em aplicações de maior valor agregado, o restante é usado para produção de energia na queima em caldeiras nas indústrias. Isso deve-se principalmente à complexibilidade da sua estrutura que não é bem definida (KARUNARATHNA et al., 2020).

Tabela 2 – Aplicação potencial da lignina em diversos campos.

<b>Aplicações</b>	<b>Descrição</b>
Produção de energia	A lignina gerada durante o processo <i>kraft</i> pode ser utilizada como combustível para geração de calor. Gaseificação da lignina pode também produzir <i>syngas</i> para produção de energia
Dispersante	Aumenta a dispersão de várias partículas insolúveis como de corantes sintéticos.
Polímero biodegradável	Lignina em pó pode ser adicionada durante a produção de polímero biodegradável para aumentar a biodegradabilidade.
Absorventes UV protetores	A adição de lignina nos fios de tecidos pode melhorar as propriedades de barreira para raios UV.
Resinas Fenólicas	Lignina produzida pelo processo organosolv pode ser diretamente aplicada como substituinte do fenol para a produção de resina fenol-formaldeído, apresentando ótima propriedade de cura quando comparada à resina sem lignina.

Fonte: CHIO et al., 2019

## 2.4 Resina fenólica

Resinas fenólicas são compostos poliméricos sintetizados a partir da policondensação entre um composto fenólico e um aldeído sob condições ácidas ou básicas (XU et al., 2019). Por terem propriedades mecânicas excelentes, alta resistência à chama, baixo custo e boa performance no processamento da moldagem, essas resinas são amplamente utilizadas como aglutinantes em painéis de madeira (XU et al., 2019; ANG et al., 2019). Exemplos de resinas fenólicas utilizadas nesse ramo da indústria são a ureia-formaldeído, melanina-formaldeído e fenol-formaldeído (ANG et al., 2019). Também são amplamente utilizadas em outros campos tais como na indústria automotiva, isolante elétrico e no processamento de alimentos (XU et al., 2019).

Essas resinas podem ser classificadas de acordo com o processo de síntese em resol ou novolac. Resol é sintetizada em meio básico com excesso de formaldeído em duas etapas: reação de hidroximetilação e reação de policondensação. Novolac é sintetizada utilizando ácido como catalizador (XU et al., 2019).

Em meio básico, o fenol reage formando um ânion que age como um reagente nucleófilo atacando o grupo carbonila do formaldeído para formar monometilol fenol e polimetilol fenol (Figura 9). Por causa da presença da hidroxila as posições orto e para do anel são ativadas para reagir com o formaldeído. O produto obtido dessa reação pode reagir entre si a partir da reação de policondensação formando cadeias de grupos éter e metila a partir da perda de água (Figura 10). Na resina novolac, em meio ácido, a reação entre o hidroximetil fenol e o átomo de hidrogênio do fenol é mais rápida do que a reação entre o fenol e o formaldeído. A síntese é mostrada na Figura 11.

Figura 9 – Reação entre fenol e formaldeído formando metilol.

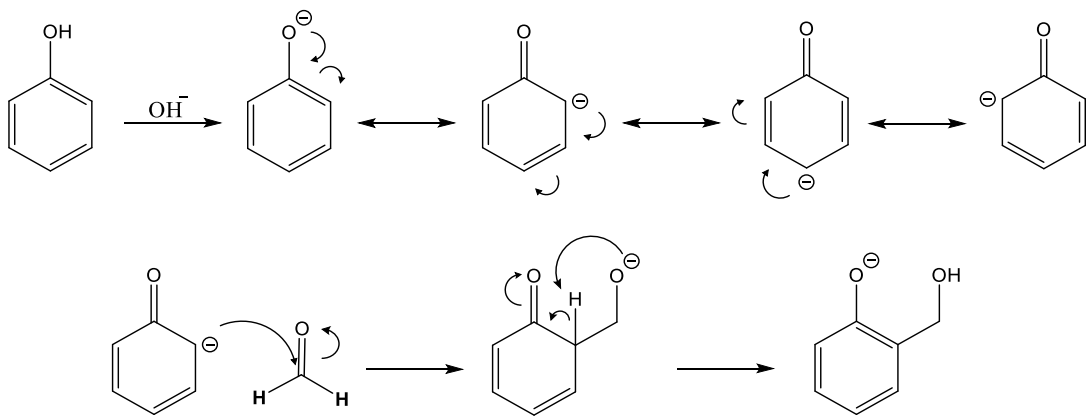


Figura 10 – Reação de policondensação.

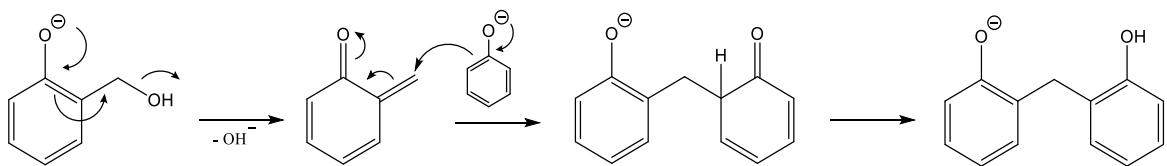
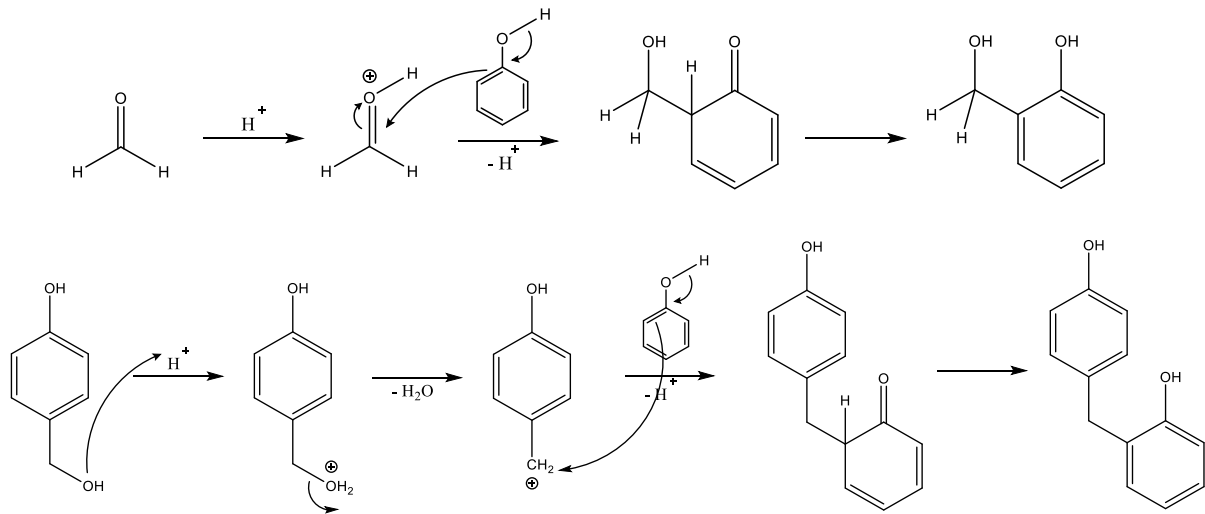


Figura 11 – Reação de síntese da resina novolac.



Como os reagentes são derivados do petróleo, considerados prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, há uma demanda crescente por adesivos sintetizados a partir de derivados de fontes não petrolíferas. Desta forma, várias pesquisas têm sido feitas a fim de cobrir essa demanda por bio-adesivos. Substitutos ao fenol, tais como tanino, lignina e etc., vêm sendo utilizados para produzir resinas mais naturais, renováveis e não prejudiciais à saúde (ANG et al., 2019).

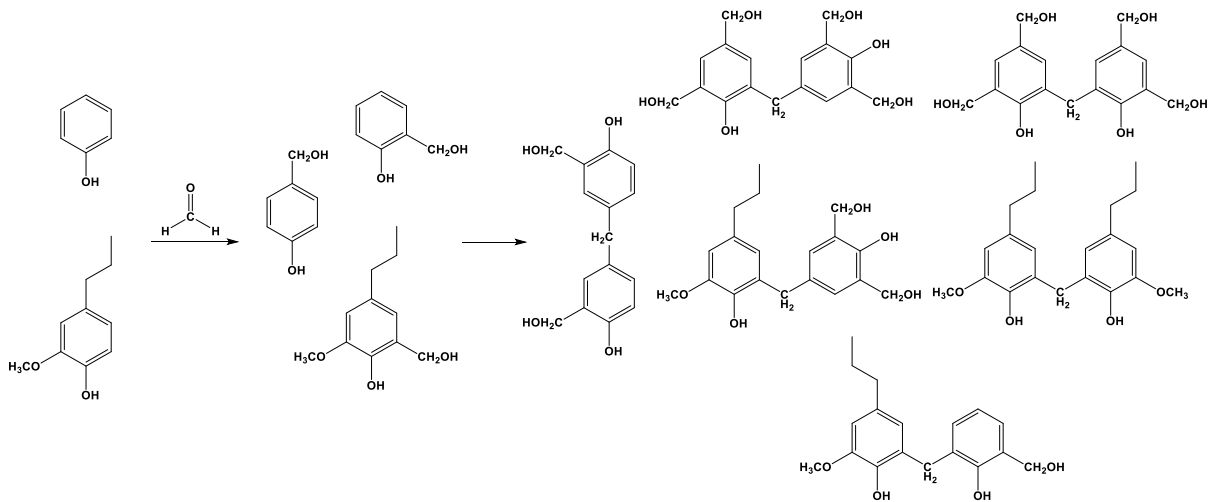
## 2.5 Resina Ligno-Fenol-Formaldeído

A lignina, por ser rica em polifenóis pode ser utilizada para substituir o fenol em resinas fenol-formaldeído, contudo há diversos fatores que dificultam essa reação. O primeiro obstáculo para o uso da lignina na formulação de resinas fenólicas é a menor reatividade em relação ao fenol. O fenol possui três sítios ativos em cada molécula que podem reagir com o formaldeído, a lignina é um polímero complexo constituído pelas unidades G, H e S que se diferenciam pelo grau de metoxilação. Quanto menor o grau de metoxilação, maior sua reatividade, portanto uma lignina rica em unidades H e G é mais adequada para a utilização. A reatividade da lignina pode ser aumentada por fenolação, que consiste na introdução de grupos fenólicos na cadeia alifática da lignina. Zhao e colaboradores (2016) sintetizaram resinas ligno-fenol-formaldeído com teor de substituição do fenol de até 70%, tendo como primeira etapa da síntese a reação entre a lignina e o fenol, chegando à conclusão de que essa etapa aumenta a quantidade de hidroxilas fenólicas na molécula de lignina, aumentando sua reatividade.

Cetin e Ozmen utilizaram lignina organosolv comercial para substituir o fenol (5 a 40%) em dois métodos diferentes, em um desses métodos houve de fenolação da lignina e as propriedades físicas (tempo de cura, teor de formaldeído livre e viscosidade) da resina sintetizada com lignina fenolada, em comparação com a resina fenol-formaldeído, foram satisfatórias. Em um segundo trabalho, os autores aplicaram a resina sintetizada com lignina fenolada e não fenolada em painéis e comparam as propriedades físicas e mecânicas (absorção de água, módulo de ruptura e elasticidade) com os painéis feitos com a resina fenol-formaldeído, chegando à conclusão de que a performance os painéis feitos com resina de lignina fenolada são comparáveis às propriedades dos painéis feitos com a resina fenol-formaldeído. Demonstrando que a lignina organosolv pode substituir até 30% do fenol sem afetar as propriedades dos painéis.

Em teoria todas as ligninas técnicas podem ser utilizadas para produção de resinas ligno-fenol-formaldeído, contudo a estrutura e impureza de cada tipo de lignina influencia as propriedades da resina produzida e, conseqüentemente, sua aplicação (WANG e CHEN, 2014). A composição da lignina depende de fatores como a fonte de biomassa, solvente e condições de extração. Na Figura 12 é apresentada uma representação da síntese de resinas lignofenólicas.

Figura 12 – Representação da síntese de resinas lignofenólicas.



Fonte: YANG et al., 2015

Na síntese de resinas lignofenólicas o formaldeído irá reagir com a lignina apenas nos carbonos 3 e 5 do anel aromático das unidades fenilpropanóides. Por ter menos sítios reativos e por ser uma molécula grande, a reatividade será menor do que entre o fenol e o

formaldeído. Após a reação de hidroximetilação da lignina, ocorrerá a polimerização, formando a resina lignofenólica.

## **2.6 Painéis de Fibra de Madeira**

Painéis de madeira são compósitos fabricados a partir de fibras ou folhas de madeira que são unidos usando uma resina fenólica a partir da aplicação de calor e pressão (ANG et al., 2019). O uso de painéis de madeira apresenta grandes vantagens em relação a madeira maciça, pois proporciona o aproveitamento integral da madeira, além da possibilidade do aproveitamento de resíduos da agroindústria. Dentre os painéis de madeira, o painel de fibra de média densidade (MDF) se destaca, principalmente pela grande utilização na indústria moveleira e na construção civil.

A performance da resina influencia diretamente as propriedades dos painéis. As resinas fenol-formaldeído são aplicadas principalmente em painéis com uso exterior, devido à alta resistência à água. Resinas ureia-formaldeído são mais aplicadas em painéis usados em produtos decorativos, devido à cor mais clara. A adição de lignina sem modificação na formulação da resina pode causar a redução nas forças de ligação no painel. Esse fato deve-se à menor reatividade da lignina que dificulta a formação das ligações cruzadas (FERDOSIAN et al., 2017). Essas ligações cruzadas estão diretamente relacionadas à boa performance da resina e do painel. A diminuição na formação de ligações cruzadas pode resultar em um material frágil e quebradiço. Assim, é necessário provocar modificações químicas para aumentar a reatividade de resinas lignofenólicas para que essas possam ser utilizadas em painéis.

Para boa performance dos painéis é importante que haja boa interação entre a resina e as fibras de madeira. O principal papel da resina é ligar os pequenos pedaços de madeira entre si resultando em um compósito com boas propriedades mecânicas em um tamanho desejado. A superfície das fibras de madeira possui alta porosidade e boa molhabilidade, portanto líquidos polares conseguem penetrar nas estruturas internas das fibras. A profundidade com que a resina penetra nas fibras influencia as interações e forças de ligação. Quando a resina não penetra suficientemente nas fibras, causa uma redução na força de ligação devido ao número limitado de áreas onde poderia formar ligações químicas. Essas interações entre a madeira e a resina podem ocorrer por ligações químicas covalentes, ligações de hidrogênio ou interações de van der Waals.



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Produzir resinas sintetizadas a partir de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar substituindo o fenol, de origem petroquímica aplicando diferentes proporções.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar estruturalmente e termicamente a lignina extraída pelo método explosão a vapor seguido de organosolv;
- Sintetizar resinas substituindo parcialmente e completamente o fenol por lignina nas proporções de 40%, 50%, 70% e 100%;
- Avaliar a aplicação da fenolação para aumentar a reatividade da lignina;
- Caracterizar quimicamente, estruturalmente e termicamente as resinas sintetizadas;
- Produzir painéis de MDF utilizando as resinas sintetizadas e avaliar suas características físicas, estruturais e morfológicas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi cedido pela destilaria de bebidas alcoólicas Diageo (Maracanaú, CE). Os demais reagentes utilizados foram adquiridos da Vetec, Synth e Sigma-Aldrich e utilizados sem nenhum processo de purificação.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 *Processamento da biomassa*

O bagaço de cana-de-açúcar (Figura 13 e 14) foi seco em estufa de circulação de ar a 50 °C por 24 h e posteriormente moído em moinho de facas (Fritsch pulverisette 25) usando uma peneira de 5 mesh (4 mm). Esse bagaço foi submetido a um pré-tratamento de explosão a vapor antes de passar pelo processo de extração de lignina. O pré-tratamento foi feito em um reator em escala piloto, produzido pela Metalúrgica Metalquim Ltda., em condições determinadas em estudo anterior (LEITÃO et al., 2016): 168 °C por 10 min.

Figura 13 – Fibra do bagaço de cana-de-açúcar (a) bruto, (b) moído.

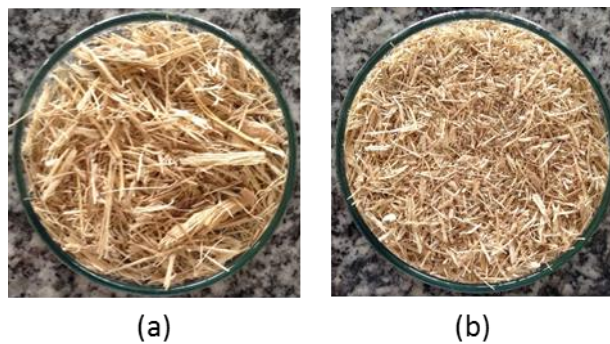


Figura 14 – Bagaço de cana-de-açúcar após o processo de pré-tratamento por explosão a vapor.



#### 4.2.2 Extração da lignina

A extração da lignina foi feita pelo processo organosolv, no qual a biomassa é submetida a hidrólise utilizando solventes orgânicos com o auxílio de catalisadores. Nesse trabalho foi utilizado o álcool etílico como solvente orgânico, designando-se o processo como *etanosolv*, e ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador (ALBUQUERQUE et al., 2019). A reação ocorreu em um reator em escala piloto com capacidade de até 10 L de solução, a 190 °C, durante 26 min. A proporção utilizada em cada extração foi de 1 L de solução 75 % de álcool etílico com 0,5 % de ácido sulfúrico para 100 g de massa seca de bagaço de cana-de-açúcar.

Após a reação o hidrolisado foi filtrado primeiramente em um filtro de tecido não tecido (TNT) para retirada do excesso de fibra. Toda a fibra foi lavada com solução 75 % de etanol a aproximadamente 80 °C para retirada do resíduo de licor ainda existente na fibra. Seguiu-se com a lavagem até a solução filtrada ficar transparente. Após esse processo a fração líquida do substrato foi submetida a uma segunda filtração em papel filtro com diâmetro de poro de 28 µm.

#### 4.2.3 Isolamento da lignina

Após a filtração do substrato obteve-se um licor negro, rico em lignina. Esse licor foi misturado com água destilada na proporção 1:3 e ficou em repouso por 24 h para ocorrer a precipitação da lignina.

Posteriormente, a solução foi filtrada em filtro prensa em escala piloto utilizando meio filtrante de porosidade 8 µm. O meio filtrante e material retido no filtro (lignina) foram secos em estufa a 50 °C por 24 h. A lignina foi retirada do meio filtrante após a secagem.

#### 4.2.4 Caracterização da lignina

A lignina obtida foi caracterizada em relação a: teor de pureza, grupos funcionais, distribuição de massa molecular, teor de hidroxilas fenólicas, alifáticas e ácidos carboxilas, proporção relativa das unidades monoméricas da lignina, estabilidade térmica, e porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e oxigênio (O).

##### 4.2.4.1 Determinação do teor de pureza da lignina

O teor de pureza da lignina (TAPPI. T 222 om-02, 2002) foi calculado baseado no total de lignina solúvel (TLS) e lignina insolúvel (TLI) na amostra. As porcentagens de TLS e TLI foram determinadas a partir do método Klason, sendo que 1,000 g da lignina foi dissolvida em 17,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) e macerada por 15 min em um almofariz. Após macerada a mistura foi deixada em repouso por 24 h. Decorrido esse tempo foram adicionados 306 mL de água destilada e a amostra foi transferida para um balão de fundo chato de 500 mL que foi colocado em um sistema de refluxo com manta aquecedora, durante 4 h contadas a partir do momento de início da fervura.

Após as 4 h, o balão foi retirado do sistema e, e resfriado em temperatura ambiente (25 °C) quando a temperatura ambiente foi atingida, a amostra foi filtrada em funil sinterizado número 4 previamente seco em estufa de circulação de ar a 105 °C e pesado. Da fração líquida foi retirada uma alíquota para análise de lignina solúvel. Terminada a filtração foram feitas lavagens sucessivas da fração sólida com água destilada para neutralizar o pH. Ao final da lavagem o funil foi levado para uma estufa de circulação de ar a 105 °C e seco até adquirir peso constante. A porcentagem de lignina insolúvel foi calculada pela Equação 1.

$$TLI \% = \left[ \frac{(MFL - MF)}{MA} \times 100 \right] - TC \% \quad (1)$$

Onde: TLI% é a porcentagem de lignina insolúvel; TC% é a porcentagem de cinzas da lignina; MA é a massa da amostra; MFL é massa do funil com a lignina após aquecimento em estufa; e MF é a massa do funil limpo e seco em estufa.

Para quantificar o teor de lignina solúvel da fração líquida uma alíquota foi diluída em uma solução de ácido sulfúrico 4% em proporção 1:10 e analisada por espectroscopia na

região do ultravioleta nos comprimentos de onda de 280 nm e 215 nm. A percentagem de lignina solúvel foi calculada conforme a Equação 2.

$$TLS \% = \frac{(4,538 \times A_{215}) - A_{280}}{300 \times P} \times 100 \quad (2)$$

Onde: TLS% é a percentagem de lignina solúvel; A215 é a absorbância obtida no comprimento de onda de 215 nm; A280 é a absorbância obtida no comprimento de onda de 280 nm; P é peso da amostra utilizada na determinação de lignina klason.

Para quantificar o teor de cinzas (TC) a fração sólida (lignina insolúvel) obtida após a filtragem foi colocado em um cadinho, previamente calcinado a 600 °C por 30 min e pesado. O conjunto cadinho e amostra foi colocado em uma mufla por 3 h a 600 °C. Decorrido o tempo, o cadinho foi retirado da mufla e deixado esfriar até atingir temperatura ambiente (25 °C) em um dessecador de vidro para ser pesado. O teor de cinzas foi calculado com base na Equação 3.

$$TC \% = \frac{MRAC - MC}{MA} \times 100 \quad (3)$$

Onde: MRAC é a massa do conjunto cadinho e amostra calcinada; MC é a massa do cadinho calcinado; MA é a massa da amostra.

#### 4.2.4.2 Grupos funcionais e conteúdo relativo de lignina

A determinação dos grupos funcionais da lignina extraída foi feita por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) utilizando um equipamento da Perkin Elmer modelo Cary 660, USA. A amostra foi pesada e misturada com KBr em uma proporção de 1:10 (m/m) e posteriormente foi feita a pastilha da mistura. Os espectros foram obtidos em modo de absorbância na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> de comprimento de onda. Determinou-se também o conteúdo relativo (CR) dos grupos funcionais de interesse, segundo o método de Bykov (2008), empregando-se a Equação 4.

$$CR = \frac{A_{grupo\ funcional}}{A_{1513}} \quad (4)$$

Onde: CR é o conteúdo relativo;  $A_{\text{grupo funcional}}$  é a área da banda do grupo funcional de interesse;  $A_{1513}$  é a área da banda referente ao anel aromático que é encontrada em  $1513 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4.3 Distribuição de massa molecular

As distribuições de massa molecular da lignina foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) em cromatógrafo Shimadzu LC-20AD, equipado com um detector UV-vis (Shimadzu SPD-20) a 280 nm. Uma massa de 2 mg da lignina foi dissolvida em 1 mL de tetrahidrofurano (THF – Grau HPLC) e filtrada em filtro de politetrafluoroetileno (PTFE) de  $0,22 \mu\text{m}$ . Tetrahidrofurano foi usado na fase móvel com um fluxo de  $0,35 \text{ mL min}^{-1}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e o volume da amostra injetada foi de  $20 \mu\text{L}$ . As colunas utilizadas foram Phenogel  $5\mu 50 \text{ \AA}$  e Phenogel  $5\mu 103 \text{ \AA}$  (Phenomenex,  $4,60 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ ) em série. A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno variando de 172 a  $130000 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### 4.2.4.4 Teor de hidroxilas fenólicas, alifáticas e ácidos carboxilas

A quantificação do teor de hidroxilas fenólicas, alifáticas e ácidos carboxilas presentes na molécula de lignina foram determinadas utilizando a ressonância magnética nuclear de fósforo ( $^{31}\text{P}$  RMN) usando o método descrito por Nogueira e colaboradores (2019).

#### 4.2.4.5 Grupos funcionais e proporção relativa das unidades monoméricas da lignina

Os espectros de RMN bidimensionais foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance DPX 300, operando a 300 MHz para o núcleo de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e 75 MHz para o núcleo de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ). A amostra foi preparada dissolvendo 30 mg em  $500 \mu\text{L}$  de  $\text{DMSO-}d_6$  e o sinal do solvente foi utilizado como referência ( $\text{DMSO } \delta\text{H}/\delta\text{C } 2,50/39,5$ ). Os dados foram processados utilizando o software TopSpin 3.5 pl 7. A partir das áreas integradas dos picos foi calculado a proporção relativa das unidades monoméricas da lignina.

#### 4.2.4.6 Porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e oxigênio (O)

A determinação das porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) foi feita em um analisador elementar. A porcentagem oxigênio foi calculada por diferença das porcentagens de C, H e N de 100%.

#### 4.2.5 Síntese da resina fenol-formaldeído (resina de controle)

A resina fenol-formaldeído (RFF), usada como controle do processo, foi sintetizada em uma etapa adicionando-se fenol, formaldeído e uma solução de NaOH em um balão de três bocas acoplado a um condensador, um agitador mecânico e um termômetro. A proporção molar utilizada de fenol e formaldeído foi de 1:2 e adicionou-se a solução de NaOH 5% (m/m) em quantidade suficiente para ajustar o pH em um valor entre 9 e 10. A solução foi então aquecida até 80 °C e a reação ocorreu por 2 h. Quando a reação terminou, a resina foi deixada esfriando até atingir uma temperatura próxima à temperatura ambiente (25 °C) e guardada em uma câmara fria a 4 °C até seu uso.

#### 4.2.6 Síntese da resina ligno-fenol-formaldeído

Para a síntese da resina lignofenólica foram usados dois métodos diferentes, ambos consistem em duas etapas de preparação da resina. O primeiro método de síntese, baseado em um trabalho anterior (CARVALHO e FROLLINI, 1999), foi utilizado para sintetizar a resina com substituição de 50 % da massa de fenol por lignina (RLF50). Nesse método, a resina é preparada em duas etapas, a hidroximetilação da lignina seguida da formação do pré-polímero. Na primeira etapa a massa de lignina foi solubilizada com solução de NaOH 5 % (m/m), metade do volume de formaldeído e a solução de NaOH 5 % (m/m) foi adicionada ao balão de três bocas, em um sistema igual ao usado na síntese da resina fenol-formaldeído. Essa mistura foi aquecida a 70 °C e reagiu por 1 h. Decorrido o tempo de reação da primeira etapa adicionou-se o fenol e o volume restante de formaldeído, deixando reagir na mesma temperatura por mais 1 h. Após o tempo de reação, a resina foi, então, deixada esfriando até atingir temperatura ambiente (25 °C) e guardada em uma câmara fria a 4 °C.

O segundo método foi utilizada para a síntese das resinas com teor de substituição de fenol por lignina de 40 % (RLF40) e 70 % (RLF70) de massa, sendo que a primeira etapa

consiste na fenolação da lignina e a segunda etapa na formação do pré-polímero, baseado em trabalhos anteriores (QIAO et al., 2015; YANG et al., 2015; ZHAO et al., 2016). Na primeira etapa a lignina foi rapidamente solubilizada na solução de NaOH 5% em um balão de três bocas, acoplado a um condensador, um agitador mecânico e um termômetro, e logo após a lignina se dissolver, adicionou-se o fenol e deixou-se reagir por 1,5 h a 90 °C. Decorrida essa primeira etapa o volume de formaldeído foi adicionado e a reação ocorreu a 80 °C por 2 h.

A resina sintetizada com 100% (RLF100) de substituição de fenol foi sintetizada de forma similar à síntese da resina fenol-formaldeído em uma etapa a uma temperatura de 90 °C por 2 h.

#### 4.2.7 Caracterização das resinas

##### 4.2.7.1 Propriedades físicas

As propriedades físicas determinadas foram o teor de sólidos e teor de formaldeído livre.

A porcentagem de sólidos das resinas líquidas foi feito segundo a norma ASTM D4426 – 01 (2013), na qual pesa-se 1,00 g de resina em um cadinho com peso conhecido e coloca-se em uma estufa a 125 °C por 105 min. A determinação da porcentagem de sólidos é calculada pela Equação 5.

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{(A-C)}{(B-C)} \times 100 \quad (5)$$

Onde: A é a massa da amostra no cadinho após a análise em gramas; B é a massa da amostra no cadinho antes da análise, em gramas; C é a massa do cadinho sem a amostra.

A viscosidade das resinas foi determinada por um reômetro rotativo RTS-CPS (Brookfield) a 23 °C utilizando taxa de cisalhamento de 500 s<sup>-1</sup>.

O teor de formaldeído livre foi determinado segundo método descrito na DIN EM ISO 11402:2004, por titulação potenciométrica com cloridrato de hidroxilamina 10% (m/m).



#### 4.2.7.2 Determinação dos grupos funcionais das resinas

Para a determinação dos grupos funcionais das resinas sintetizadas foi usada espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e as amostras foram analisadas em módulo de ATR em uma faixa de onda de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC) das resinas foram obtidos em um equipamento DD2 (Agilent) de 600 MHz. As amostras foram preparadas dissolvendo 80 mg em 700  $\mu\text{L}$  de  $\text{D}_2\text{O}$ .

#### 4.2.7.3 Determinação da temperatura de cura das resinas

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das resinas foram feitas pesando aproximadamente 3 mg da amostra em uma panela de alumínio (TZero). Na análise foi aplicada temperatura de 25 a 250  $^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). O fluxo de gás usado foi de 50  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

#### 4.2.8 Preparação dos painéis de fibra de média densidade (MDF)

Para a produção dos painéis foi utilizado bagaço de cana-de-açúcar, resina, parafina e sulfato de amônio (utilizado como agente de cura) nas proporções apresentadas na Tabela 3. Os componentes foram misturados e colocados em um molde circular de forma uniforme.

Tabela 3 – Proporções de massa de material usados na produção dos painéis de MDF.

<b>Componentes</b>	<b>Proporção massa seca (% m/m)</b>
<b>Resina</b>	40,00
<b>Parafina</b>	2,50
<b>Sulfato de amônio (<math>\text{NH}_4</math>)<math>_2\text{SO}_4</math></b>	0,77
<b>Bagaço de cana-de-açúcar</b>	56,73

A massa utilizada em cada unidade de painel foi calculada de acordo com as Equações 6 e 7 visando atingir densidade de 0,65 a 0,80  $\text{g cm}^3$ .

$$d = \frac{m}{v} \quad (6)$$

$$v = l \times r^2 \times \pi \quad (7)$$

Onde:  $d$  é a densidade ( $\text{g/cm}^3$ );  $m$  é a massa dos componentes secos do painel;  $v$  é o volume ( $\text{cm}^3$ );  $l$  a largura do painel (cm) e  $r$  é o raio da base circular (cm).

O molde produzido foi comprimido em uma prensa hidráulica Marconi MA 098/50A/1 com alcance de até 50 ton, pré-aquecida a 110 °C e deixado por 30 min sem aplicação de pressão. Esse processo é feito para que toda a água presente na mistura seja evaporada antes da cura da resina, evitando assim a formação de bolhas. Decorrido esse tempo o molde foi transferido para uma segunda prensa hidráulica da LabTech modelo LP20-B a qual estava pré-aquecida a 190 °C e prosseguiu-se a prensagem por 5 min. Ao final do processo as amostras foram armazenadas em um dessecador.

#### 4.2.9 Caracterização dos painéis de MDF

##### 4.2.9.1 Caracterização morfológica

A análise morfológica dos painéis de MDF foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um equipamento TESCAN Vega III, com tensão de aceleração de elétrons de 20 kV.

As amostras dos painéis foram preparadas quebrando o material e selecionando uma superfície com a área intacta. Assim as amostras foram colocadas em *stubs* de alumínio, fixadas com fita de carbono e metalizadas com uma fina camada de ouro.

##### 4.2.9.2 Caracterização física

Também foram feitas caracterizações físicas tais como a densidade, medidas de absorção de água e inchamento (24h) dos painéis de MDF.

A densidade dos painéis foi calculada a partir da Equação 8. Os painéis foram condicionados em estufa de circulação de ar por 1h a 105 °C logo após a prensagem para serem pesados em balança analítica. A densidade foi obtida em  $\text{g/cm}^3$ .

$$d = \frac{m}{e \times \frac{\pi}{8} \times (D_1 + D_2)^2} \quad (8)$$

Onde:  $d$  é a densidade ( $\text{g/cm}^3$ );  $m$  é a massa do painel em gramas (g);  $e$  é a espessura medida no centro geométrico do painel em centímetros (cm) e  $D_1$  e  $D_2$  são os diâmetros do corpo de prova em dois pontos distintos (cm).

Para as análises de inchamento e absorção de água foram cortadas amostras em formato quadrado com 2,8 cm, aproximadamente. As massas e espessuras dos corpos de prova foram medidos antes do início da análise. Após as medições os corpos de prova foram colocados em água destilada durante 24h. Foi feito a medida da espessura e da massa em 2h e 24h de análise. O cálculo percentual de inchamento e absorção foi realizado segundo as Equações 9 e 10.

$$I\% = \frac{e - e_0}{e_0} \times 100 \quad (9)$$

$$A\% = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (10)$$

Onde:  $I\%$  é a porcentagem de inchamento,  $e$  é a espessura após a análise,  $e_0$  é a espessura inicial,  $A\%$  é a porcentagem de absorção de água,  $m$  é a massa após a análise e  $m_0$  é a massa inicial.

#### 4.2.9.3 Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos de ruptura, segundo a norma ASTM C1499, foram feitas utilizando a célula Instron CCE100KN de 100kN. Os painéis foram condicionados em estufa de umidade controlada (56%) por 48 h antes de realizar o ensaio mecânico de ruptura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da lignina

A síntese e performance da resina ligno-fenol-formaldeído estão significativamente relacionadas às propriedades da lignina utilizada. A pureza e os grupos funcionais influenciam na reatividade da lignina com o formaldeído durante a síntese. Assim, para aplicação da lignina como substituinte do fenol é desejável alto teor de pureza, menor massa molecular e maior teor de hidroxilas fenólicas, que influenciam positivamente na reação entre a lignina e o formaldeído (PANG et al., 2017).

#### 5.1.1 Determinação do teor de pureza da lignina

O teor de pureza da lignina obtida foi de 94,39 %. O alto teor pureza da lignina demonstra a eficiência do processo organosolv em quebrar o complexo lignina-carboidrato, resultando em uma lignina com baixo teor de carboidrato e mais pura, sendo essa uma das principais vantagens da aplicação desse processo (LI et al., 2016). Maior teor de carboidrato influencia negativamente na síntese da resina lignofenólica, pois diminui a reatividade da lignina. Além disso um menor teor de carboidratos pode favorecer a resistência a água na aplicação final da resina ligno-fenol-formaldeído em um painel de madeira (PANG et al., 2017).

#### 5.1.2 Determinação do teor de hidroxilas fenólicas, alifáticas e ácidos carboxílicos

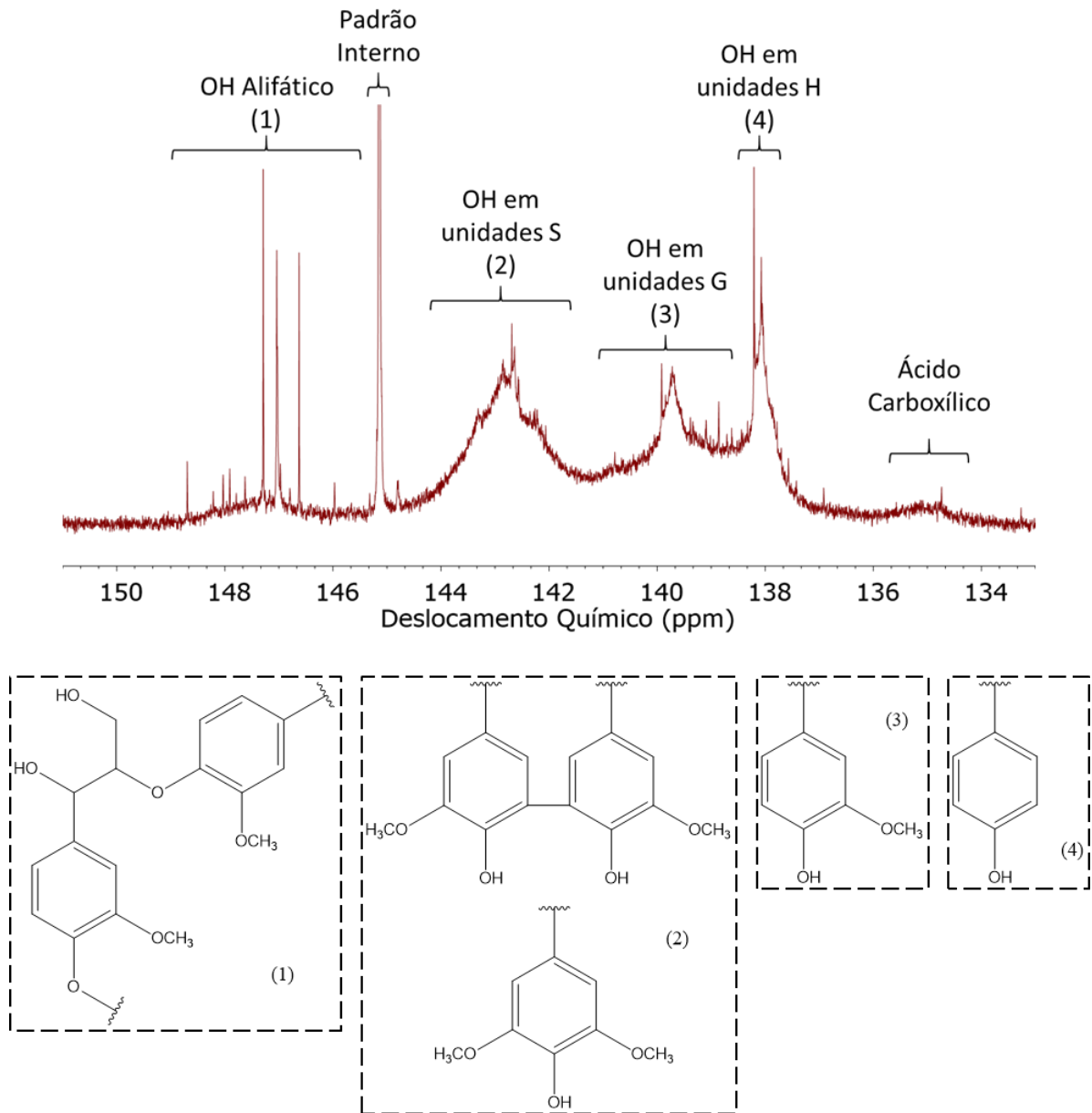
A partir da análise do espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  da lignina foi possível determinar o teor dos grupos hidroxilas presentes na amostra. O resultado obtido está descrito na Tabela 4, e em comparação a estudos anteriores, ambos usaram resíduos do milho como fonte de lignina. Pode-se observar um baixo teor de hidroxilas alifáticas e ácido carboxílico, um fator importante para a síntese da resina, já que eles são grupos hidrofílicos presentes na molécula de lignina (PANG et al., 2017), diferente da lignina extraída dos resíduos do milho, que contém um alto teor de hidroxilas alifáticas e grupos carboxílicos. Esses grupamentos deixam a lignina mais suscetível a absorção de água, conseqüentemente irá influenciar nas propriedades da resina sintetizada.

Tabela 4 – Valores dos diferentes grupos hidroxilas encontradas na lignina obtidos a partir da análise de RMN <sup>31</sup>P.

Atribuição	Teor (mmol g <sup>-1</sup> )		
	Presente trabalho	Kalami et al., 2017	Yang et al., 2015
<b>Hidroxilas (OH) alifáticas</b>	0,20	2,09	1,77
<b>OH em unidades S</b>	0,87	0,51	0,65
<b>OH em unidades G</b>	0,68	0,68	0,64
<b>OH em unidades H</b>	0,35	0,81	0,65
<b>Total de sítios ativos</b>	1,38	2,30	1,72
<b>Carbonilas (COOH)</b>	0,09	0,78	1,09

A partir do espectro de RMN <sup>31</sup>P (Figura 15) foi possível quantificar as hidroxilas presentes na molécula de lignina e calcular o total de sítios ativos onde o formaldeído pode reagir com a lignina. Hidroxilas fenólicas e alifáticas não reagem diretamente com o formaldeído na síntese da resina, estes grupos podem sofrer reações de condensação com metilol ou outros grupamentos hidroxilas, formando ligações éter. O formaldeído reage diretamente nas posições *orto* e *para* do anel aromático em relação a hidroxila, quando estas não estão ocupados por outros grupamentos, por exemplo as unidades siringila (S) da lignina tem todas essas posições do anel ocupadas, portanto não tem como reagir com o formaldeído. Sendo assim, a reatividade da lignina está diretamente relacionada ao teor de grupos hidroxilas fenólicas (OH em unidades G e H). Na lignina do bagaço de cana-de-açúcar obteve-se um total de 1,38 mmol g<sup>-1</sup> de sítios reativos onde o formaldeído pode reagir.

Figura 15 – Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  da lignina e as estruturas atribuídas aos principais picos observados.



### 5.1.3 Porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O)

Esta técnica é baseada na combustão da amostra de um determinado material para a determinação do teor de carbono, enxofre, hidrogênio e nitrogênio. A quantidade de oxigênio é determinada a partir da diferença. O resultado da análise elementar da lignina usada no presente trabalho é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado da análise elementar da lignina etanolsolv (LE) em comparação a estudos anteriores.

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Massa molar do C <sub>9</sub>
<b>LE (Presente trabalho)</b>	67,52	5,93	0,15	26,39	-	160,1 g mol <sup>-1</sup>
<b>Lignina Organosolv (Kalami et al., 2017)</b>	58,4	5,7	1,8	34,0	0,2	185,1 g mol <sup>-1</sup>
<b>Lignina Organosolv (Stucker et al., 2016)</b>	63,1	6,18	0,30	30,4	-	198,3 g mol <sup>-1</sup>
<b>Lignina Kraft (Stucker et al., 2016)</b>	67,1	6,12	0,11	23,9	2,79	173,4 g mol <sup>-1</sup>
<b>Lignina Kraft (Ibrahim et al., 2011)</b>	56,77	5,59	0,94	35,94	0,94	190,4 g mol <sup>-1</sup>
<b>Lignina Soda (Ibrahim et al., 2011)</b>	57,12	6,63	1,02	35,23	-	189,2 g mol <sup>-1</sup>

A composição da lignina pode variar dependendo da biomassa e do método de extração aplicado. Comparado a trabalhos anteriores (STUCKER et al., 2016; IBRAHIM et al., 2011) a lignina apresentou quantidade similar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, resultando em uma fórmula C<sub>9</sub> de C<sub>9</sub>H<sub>9,41</sub>O<sub>2,94</sub>N<sub>0,02</sub> e massa molar de 160,1 g mol<sup>-1</sup>, menor do que encontrado por Stucker e Ibrahim, que pode ser resultado de unidades de lignina mais despolimerizadas. Baixo teor de nitrogênio indica que a lignina está menos contaminada, pois a presença de nitrogênio pode ser devido a formação de complexos de lignina-proteína (IBRAHIM et al., 2011).

#### 5.1.4 Determinação da massa molecular da lignina

A partir da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foi possível obter a distribuição de massas molares da lignina. Na Tabela 6 são apresentados os valores de massa molar ponderada média (M<sub>w</sub>), massa molar média numérica (M<sub>n</sub>) e polidispersividade da lignina juntamente com resultados de outros trabalhos.

Tabela 6 – Resultados de  $M_w$ ,  $M_n$  e polidispersividade da lignina etanosolv em comparação a estudos anteriores.

	$M_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$ (Polidispersividade)
<b>LE (Presente trabalho)</b>	1091	649	1,68
<b>Lignina Organosolv (Kalami et al., 2017)</b>	1176	552	2,10
<b>Lignina Kraft (Ibrahim et al., 2011)</b>	1262	988	1,28
<b>Lignina Soda (Ibrahim et al., 2011)</b>	1373	950	1,45

Uma propriedade importante para mostrar a aplicabilidade da lignina como substituinte do fenol é a sua massa molecular. É desejável que a lignina para essa aplicação tenha baixa massa molecular (MANSOURI et al., 2006), pois assim, durante a reação de polimerização haverá menor impedimento estérico. Menor massa molecular é resultado de uma maior clivagem das ligações internas em relação a lignina nativa e essas quebras introduzem mais sítios ativos, conseqüentemente uma maior reatividade da lignina (PANG et al., 2017). Em comparação com alguns estudos anteriores pode-se perceber que a extração organosolv favorece a obtenção de uma lignina com menor massa molecular em comparação a outros processos de extração como o kraft e soda, sendo mais favorável para aplicação em resinas fenólicas.

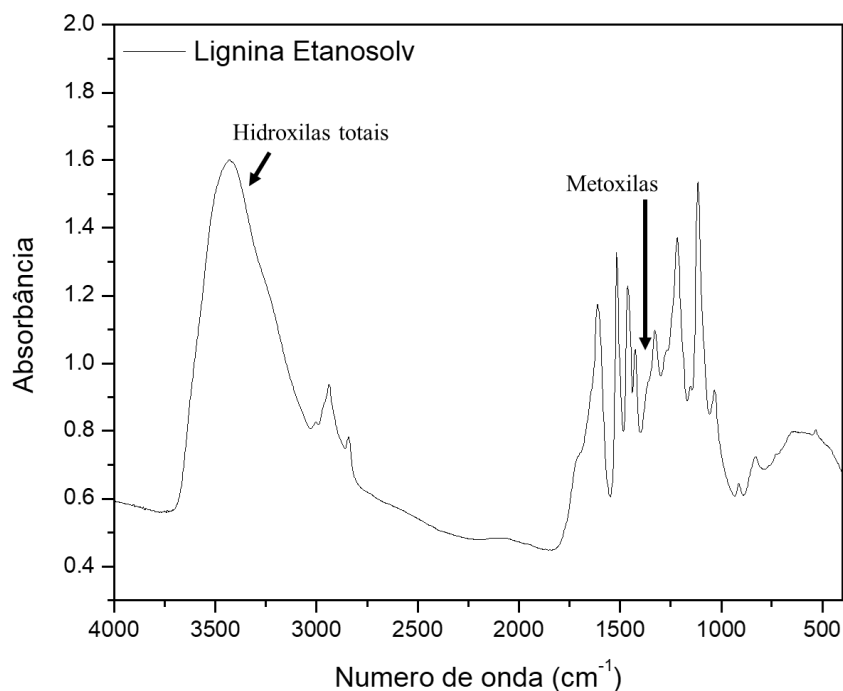
O processo de explosão a vapor, que foi utilizado como pré-tratamento da biomassa, também pode ter influenciado na obtenção da lignina com menor massa molecular. Quando em comparação com a lignina *organosolv* obtida por Kalami e colaboradores (2017), a lignina obtida nesse estudo apresenta massa molecular menor. Esse processo pode deixar a fibra mais suscetível ao tratamento químico, removendo a hemicelulose, assim podendo obter maior clivagem das ligações éter das unidades fenilpropanóides da lignina.



### 5.1.5 Determinação dos grupos funcionais e conteúdo relativo

A partir dos espectros de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 16) da amostra de lignina foi possível determinar os grupos funcionais presentes na molécula e fazer a análise qualitativa calculando-se o conteúdo relativo dos grupos funcionais de interesse. Foi considerada a banda em  $1513\text{ cm}^{-1}$  como banda de referência, pois essa banda de absorção é relacionada ao anel aromático. O conteúdo relativo é calculado com base na razão entre as áreas das bandas referentes às hidroxilas totais ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ), hidroxilas fenólicas ( $1227\text{ cm}^{-1}$ ) e metoxilas ( $1370\text{ cm}^{-1}$ ) e a área da banda relativa ao anel aromático ( $1513\text{ cm}^{-1}$ ). Foi observado que a lignina etanosolv apresenta um conteúdo relativo de 13,48 de hidroxilas totais, 1,81 de hidroxilas fenólicas e 0,56 de grupos metoxilas ( $-\text{OCH}_3$ ).

Figura 16 – Espectro de FT-IR da lignina.



Para a aplicação da lignina na síntese de resina fenólica é desejável uma lignina com menor teor de grupos metoxilas e maior teor de hidroxilas totais e fenólicas (PINHEIRO, 2014). A presença de hidroxilas fenólicas ativa a posição *orto* do anel aromático, que estão livres para formar pontes metilênicas entre unidades G e H da lignina. As unidades S tem as duas posições *orto* ocupadas por grupos metoxilas.

A presença de grande quantidade de hidroxilas fenólicas e alifáticas indica que houve a clivagem efetiva das ligações éter da lignina durante o processo de extração, corroborando com o resultado encontrados de GPC, que mostrou uma lignina com baixa massa molecular.

### 5.1.6 Determinação dos grupos funcionais e proporção relativa das unidades monoméricas da lignina

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear bidimensional ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  RMN) da região aromática da lignina está apresentada na Figura 17 e as unidades monoméricas da lignina na Figura 18.

Figura 17 – Espectro de RMN bidimensional (HSQC) da região aromática da lignina.

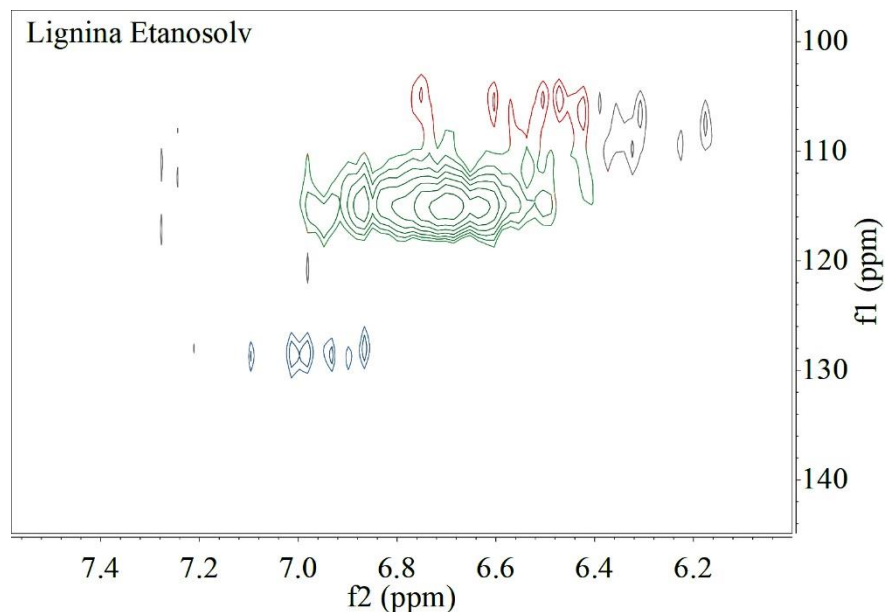
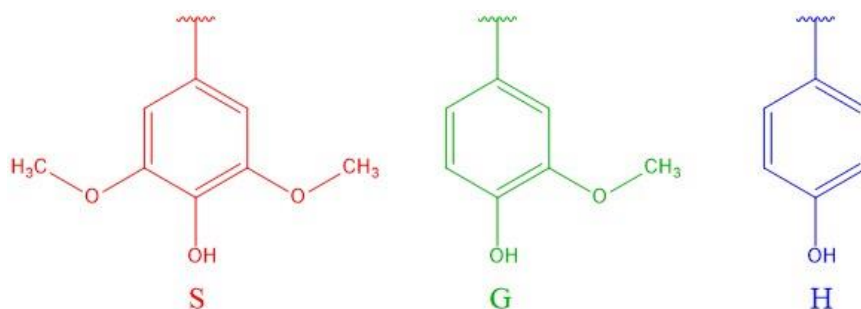


Figura 18 – Estrutura das unidades monoméricas da lignina que estão representadas nas bandas de mesma cor no espectro de RMN.



A partir do espectro de RMN foi possível constatar a presença das três unidades monoméricas (S, G e H) na estrutura da lignina. Segundo a literatura a lignina de bagaço de cana-de-açúcar é do tipo HGS, característico de gramíneas, que possuem as três unidades fenilpropanóides. A quantidade relativa dos monômeros da lignina calculadas a partir da integração das bandas de RMN obtidas foram de 16,4 % de unidades S, 78,3 % de unidades G e 5,3 % de unidades H. Percebe-se que a banda relacionada a unidade G é a unidade que aparece em maior quantidade, cerca de 78,3 % dos monômeros.

Para que a lignina seja adequada para uso como substituinte do fenol em resinas fenol-formaldeído é necessário a presença de sítios reativos no anel aromático, que irão reagir com o formaldeído. O fato de que há uma predominância das unidades G na lignina indica que esta pode ser adequada para o uso nesta aplicação. Assim, corroborando com os resultados encontrados em que a lignina demonstra baixa massa molecular, alto teor de pureza e maior quantidade de monômeros com sítios reativos (G e H), sendo então um atrativo para aplicação em resinas.

## 5.2 Caracterização das resinas

### 5.2.1 Propriedades físicas

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de teor de formaldeído livre, teor de sólidos e viscosidade das resinas produzidas.

Tabela 7 – Propriedades físicas das resinas RFF, RLF40, RLF50, RLF70 e RLF100.

Resina	Teor de		
	Formaldeído Livre (%)	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (Pa s)
RFF	0,11	81,95	4,143
RLF40	0,29	63,77	3,155
RLF50	0,69	65,30	2,790
RLF70	0,18	38,33	1,910
RLF100	0,81	38,80	-

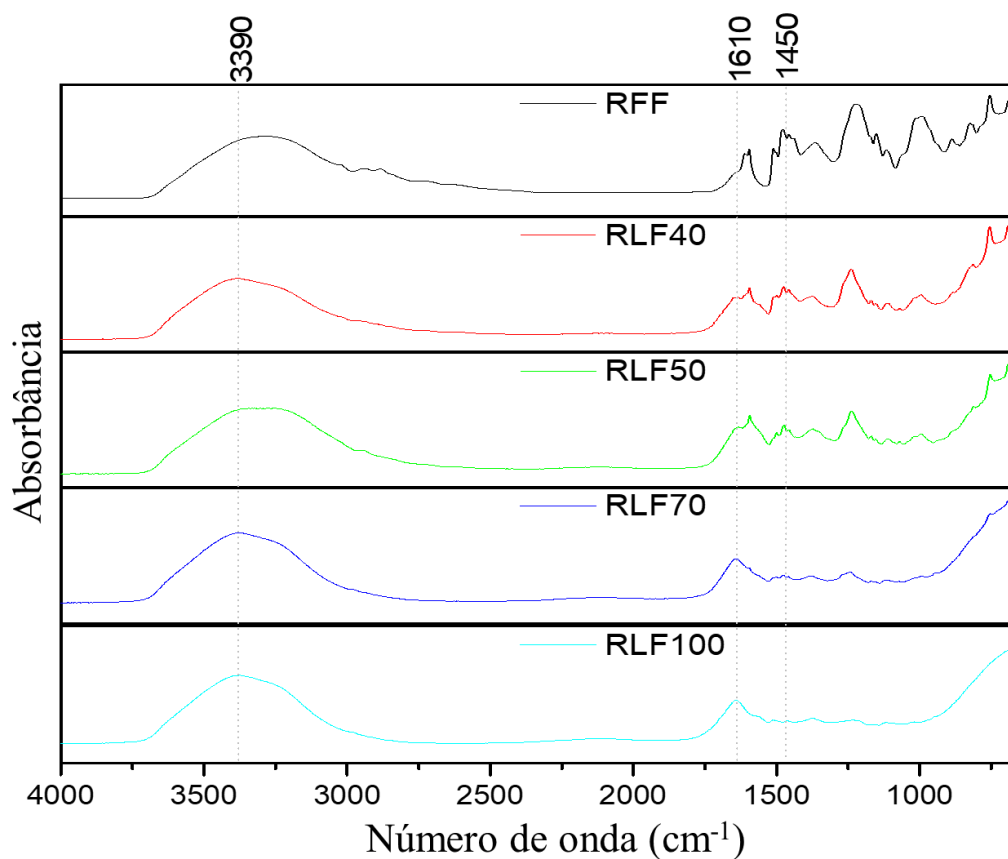
O valor de viscosidade e do teor de sólidos das resinas sintetizadas diminuiu a medida que aumentou-se o teor de lignina. O teor de formaldeído livre demonstra que as resinas sintetizadas a partir da modificação da lignina com a fenolação (RLF40 e RLF70) tiveram maior reatividade, mostrando que a fenolação foi eficiente em aumentar a reatividade da lignina.

O teor de viscosidade apresentou uma diminuição com o aumento do teor de lignina, isso pode ter relação com a reatividade da lignina, pois com o aumento no teor de lignina na resina há uma diminuição nas ligações cruzadas entre as unidades aromáticas, pois há menos sítios ativos. Assim influenciando nas características do polímero formado.

### 5.2.2 Determinação dos grupos funcionais das resinas

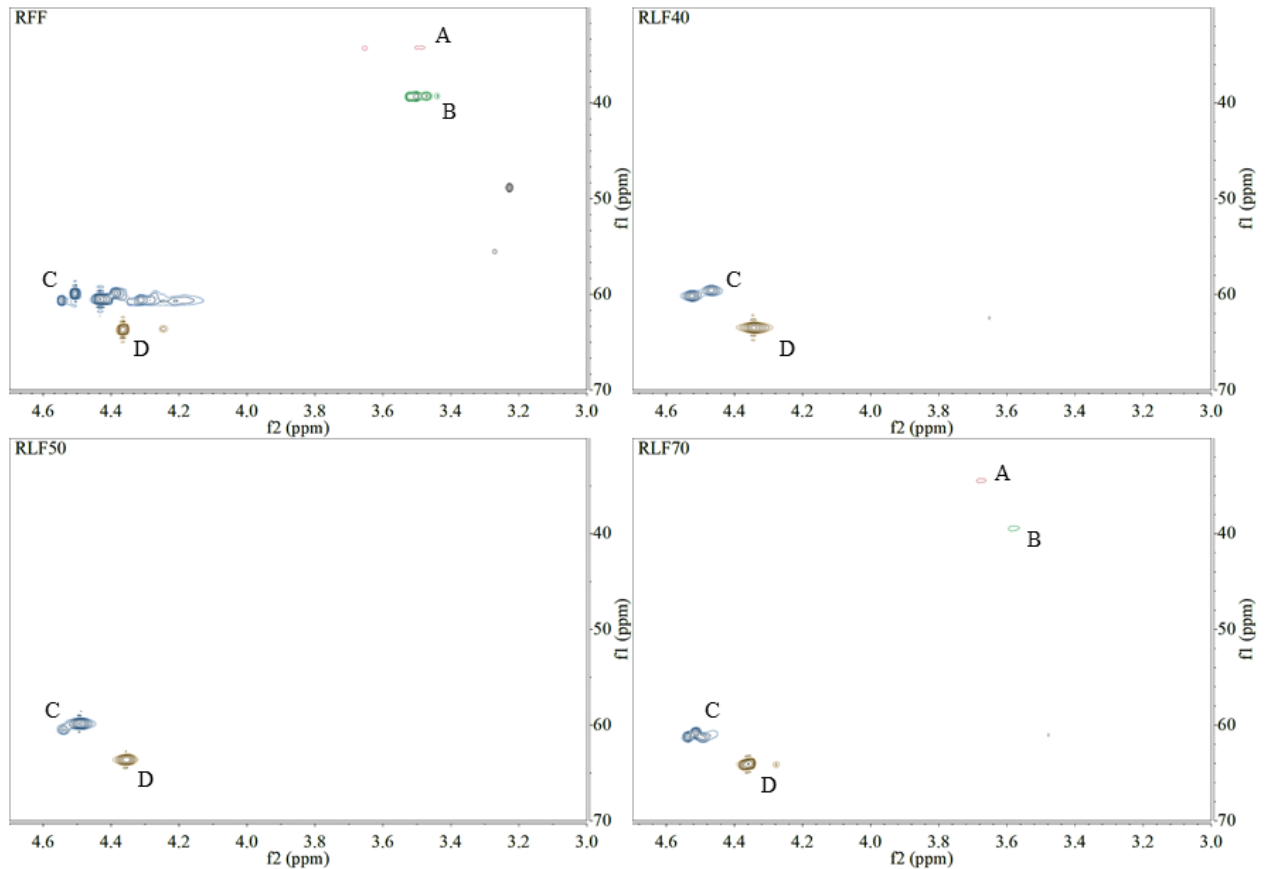
A partir dos espectros de FT-IR das resinas sintetizadas, apresentadas na Figura 19, foi possível observar as bandas características dos grupos funcionais, tais como uma banda larga próximo a  $3390\text{ cm}^{-1}$  que está relacionado ao estiramento de grupos hidroxilas e uma banda em  $1610\text{ cm}^{-1}$  que se refere ao estiramento de ligações C=C em anéis fenólicos. A banda referente a ponte metilênica pode ser observada em  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento na porcentagem de substituição de fenol por lignina pode-se observar que essa banda se torna menos expressiva, isso deve-se a menor quantidade de sítios ativos presentes na molécula de lignina, que diminui o número de pontes metilênicas. As pontes metilênicas são formadas a partir das reações de condensação entre dois metilóis ou entre um metilol e um sítio ativo em um anel aromático. A presença dessa banda indica a formação da resina. Não foi possível observar esta banda em RFL100.

Figura 19 – Espectros de FT-IR das resinas fenol-formaldeído (RFF), ligno-fenol-formaldeído 40% (RLF40), 50% (RLF50), 70% (RLF70) e 100% (RLF100).



Os espectros de RMN das resinas estão apresentadas na Figura 20. Não foi possível identificar as bandas características da ponte metilênica e do grupo metilol ligado ao anel aromático para a RLF100. As pontes metilênicas (35/3,7 e 40/3,5 ppm) são detectados no RFF e RLF70 e não foi possível detectar no RLF40 e RLF50. Os picos a 60/4,4 e 64/4,3 ppm estão relacionados aos grupos metilolóis nas posições *orto* e *para* do fenólico -OH, respectivamente. Comparando com os resultados do FT-IR não foi possível observar a banda relacionada à ponte de metilênica para o RLF70, porém foi observada pela análise 2D HSQC, sendo assim uma prova de que a resina foi formada. Os grupos metilóis são formados quando o formaldeído reage com fenol ou lignina como um primeiro passo antes da formação da ponte metilênica. Um pico em 120/6.6 que aparece na região alifática do espectro, está relacionado às posições *orto* e *para* não substituídas nos anéis fenólicos, bem como às posições C6 em unidades G de lignina (LOURENÇON et al., 2019; YANG et al., 2015). Esses locais não reagidos promovem o processo de cura, pois reagem ainda mais formando ligações cruzadas com os metilóis. Não foi possível observar esses picos nos espectros RLF100.

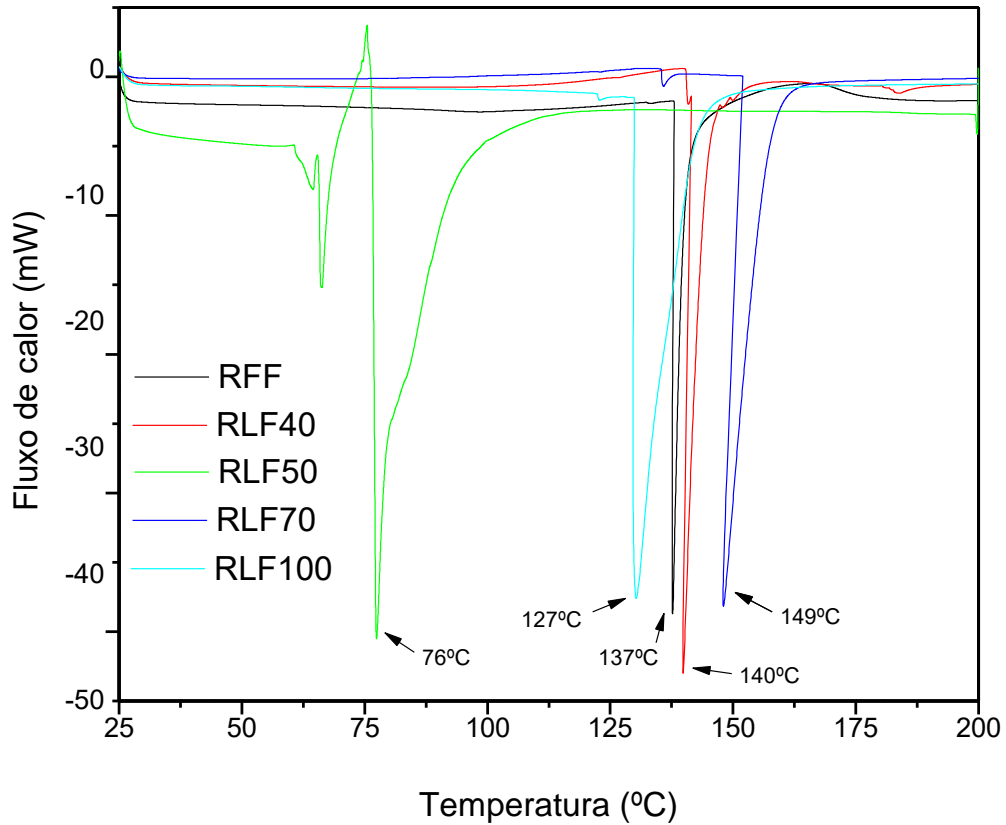
Figura 20 – Espectros de HSQC das resinas RFF, RLF40, RLF50 e RLF70 (A – pontes metilênicas *orto-para*; B – pontes metilênicas *para-para*; C – grupos metilóis em posições *orto*; D – grupos metilóis em posições *para*).



### 5.2.3 Determinação da temperatura de cura das resinas

Os gráficos de DSC estão apresentados na Figura 21. A partir da análise de DSC é possível determinar a temperatura de cura das resinas, sendo este um dos parâmetros mais importantes para garantir sua qualidade na aplicação em painéis. O principal pico exotérmico aparece, exceto para RFL50, em uma temperatura próxima ao pico da resina controle (RFF), que é em 137 °C. O gráfico de DSC da resina RLF50 apresentam dois picos, sendo que o primeiro provavelmente se seja resultado de reações adicionais entre compostos fenólicos e o formaldeído que não tinham ocorrido durante a síntese, isso demonstra que a reação entre os reagentes não havia ocorrido completamente. O pico principal que aparece no gráfico de DSC para todas as resinas é atribuído a reação de ligação cruzada entre as cadeias poliméricas, que ocasiona a cura da resina fenólica.

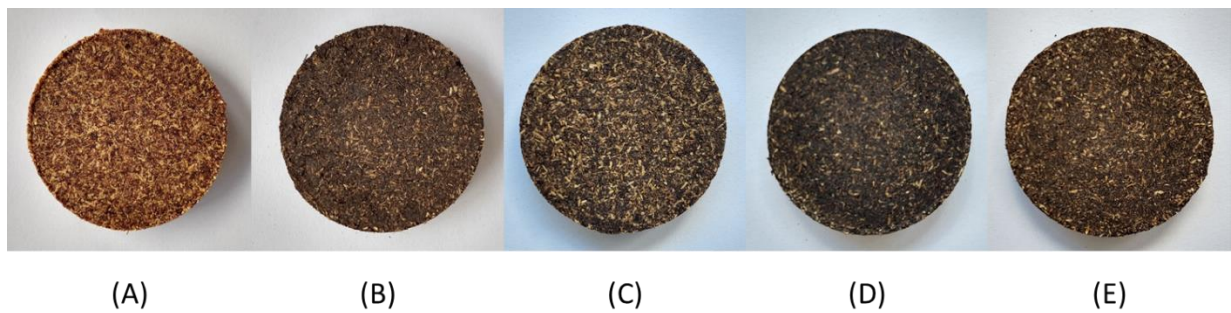
Figura 21 – Gráficos de DSC das resinas fenólicas RFF, RLF40, RLF50, RLF70 e RLF100



### 5.3 Caracterizações dos painéis de MDF

Os painéis de média densidade (MDF) feitos nesse trabalho estão apresentados na Figura 22. Foram feitos painéis com todas as resinas sintetizadas (RFF, RLF40, RLF50, RLF70 e RLF100).

Figura 22 – Painéis de MDF produzidos com as resinas A – RFF; B – RLF40; C – RLF50; D – RLF70; E – RLF100.



### 5.3.1 Caracterização física dos painéis de MDF

Os resultados da densidade e da análise de inchamento estão apresentados na Tabela 8. Todos os painéis estão dentro da classificação de densidade como MDF, conforme o resultado obtido. Percebe-se que a resina sintetizada com 100% de substituição do fenol (RLF100) obteve o maior teor de inchamento e absorção de água. Pode-se relacionar isso aos grupamentos hidrofílicos presentes nas moléculas de lignina (COOH e OH alifático), que mesmo em pouca quantidade pode influenciar nas propriedades do MDF produzido.

Em relação ao inchamento, percebe-se uma tendência de aumento com o aumento no teor de lignina da resina. Essa tendência pode ter relação com a menor adesão da resina e a fibra. Os painéis produzidos com RLF40 e RLF70 obtiveram valores próximos ao de RFF, enquanto o MDF de RL50 teve um valor um pouco maior. Isso demonstra que a síntese influencia na performance da resina na aplicação e que a fenolação melhora a performance dessas resinas.

Tabela 8 – Densidade, inchamento e absorção de água dos MDF produzidos.

Painél	Densidade (Kg m <sup>3</sup> )	Inchamento (%)	Absorção (%)
MDF – RFF	640	11,6	52,8
MDF - RLF40	692	11,6	69,6
MDF - RLF50	751	18,1	64,8
MDF - RLF70	773	12,6	52,0
MDF - RLF100	711	41,5	108,5



### 5.3.2 Ensaio mecânicos

Segundo a norma ABNT NBR 15316-2:2015, o requisito mínimo para módulo de ruptura de 23 N/mm<sup>2</sup>. No presente trabalho, como mostrado na Tabela 9, obteve-se o máximo de 1,8 N/mm<sup>2</sup>, o que demonstra que os painéis produzidos não são adequados para fins comerciais. Um possível fator que influenciou a obter esse resultado pode ter sido o processamento do bagaço utilizado para produzir os painéis, resultando em uma baixa interação entre a fibra e a resina.

Tabela 9 – Módulo de ruptura (MOR) dos painéis de MDF.

Painél	MOR (N mm <sup>2</sup> )
MDF – RFF	1,72
MDF - RLF40	1,60
MDF - RLF50	1,80
MDF - RLF70	1,67
MDF - RLF100	-

### 5.3.3 Caracterização morfológica dos painéis de MDF

Na Figura 23 e 24 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos painéis de MDF produzidas com as resinas RFF, RLF40, RLF50 e RLF70. Não foi possível realizar a análise para o painel de MDF produzido com a resina RLF100 devido a sua característica quebradiça que impossibilitou a preparação do material para a análise.

Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura das amostras de painéis de MDF produzidos com as resinas RFF, RLF40, RLF50 e RLF70 com uma ampliação de 267 vezes.

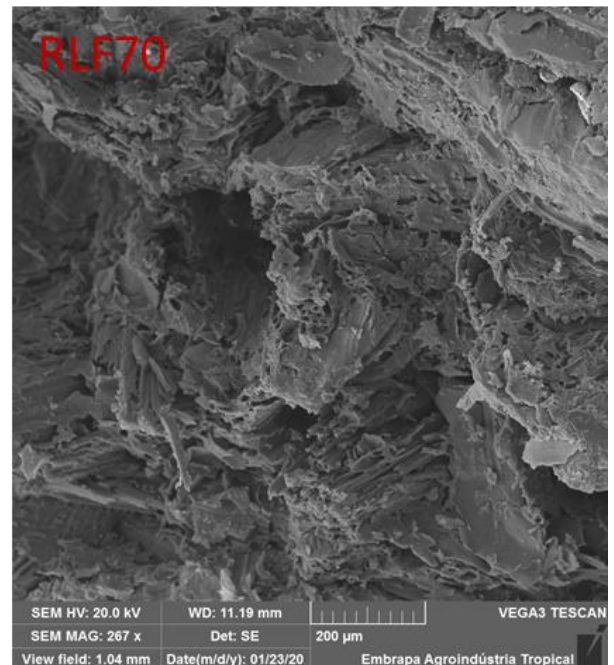
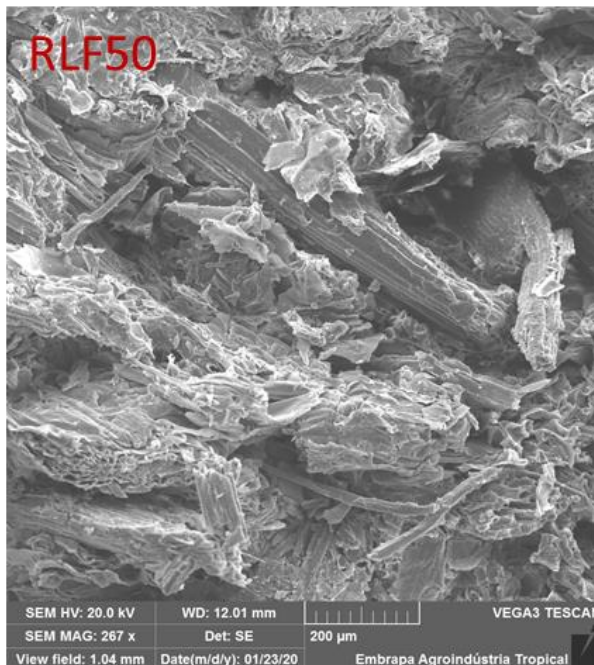
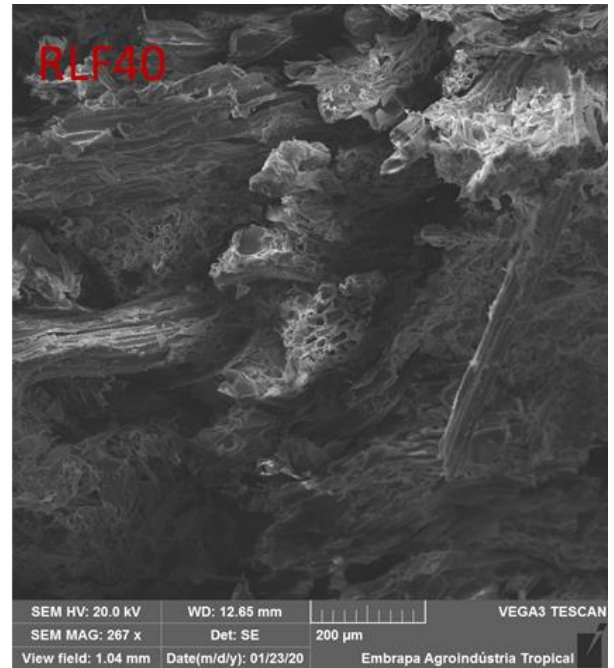
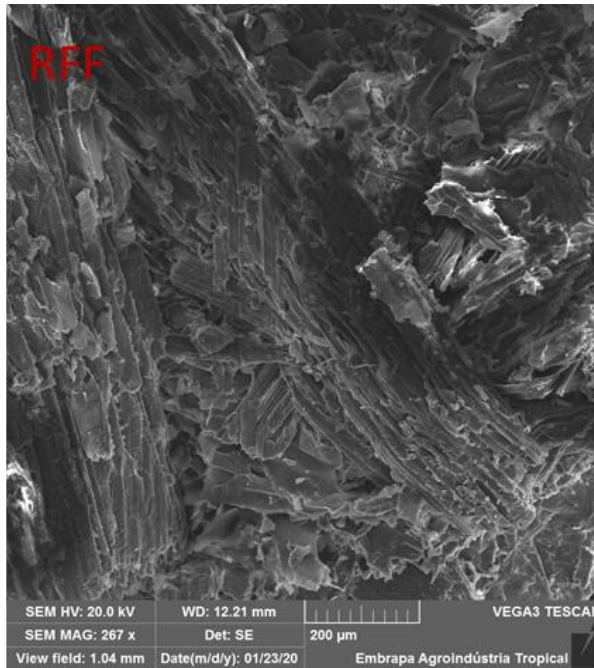
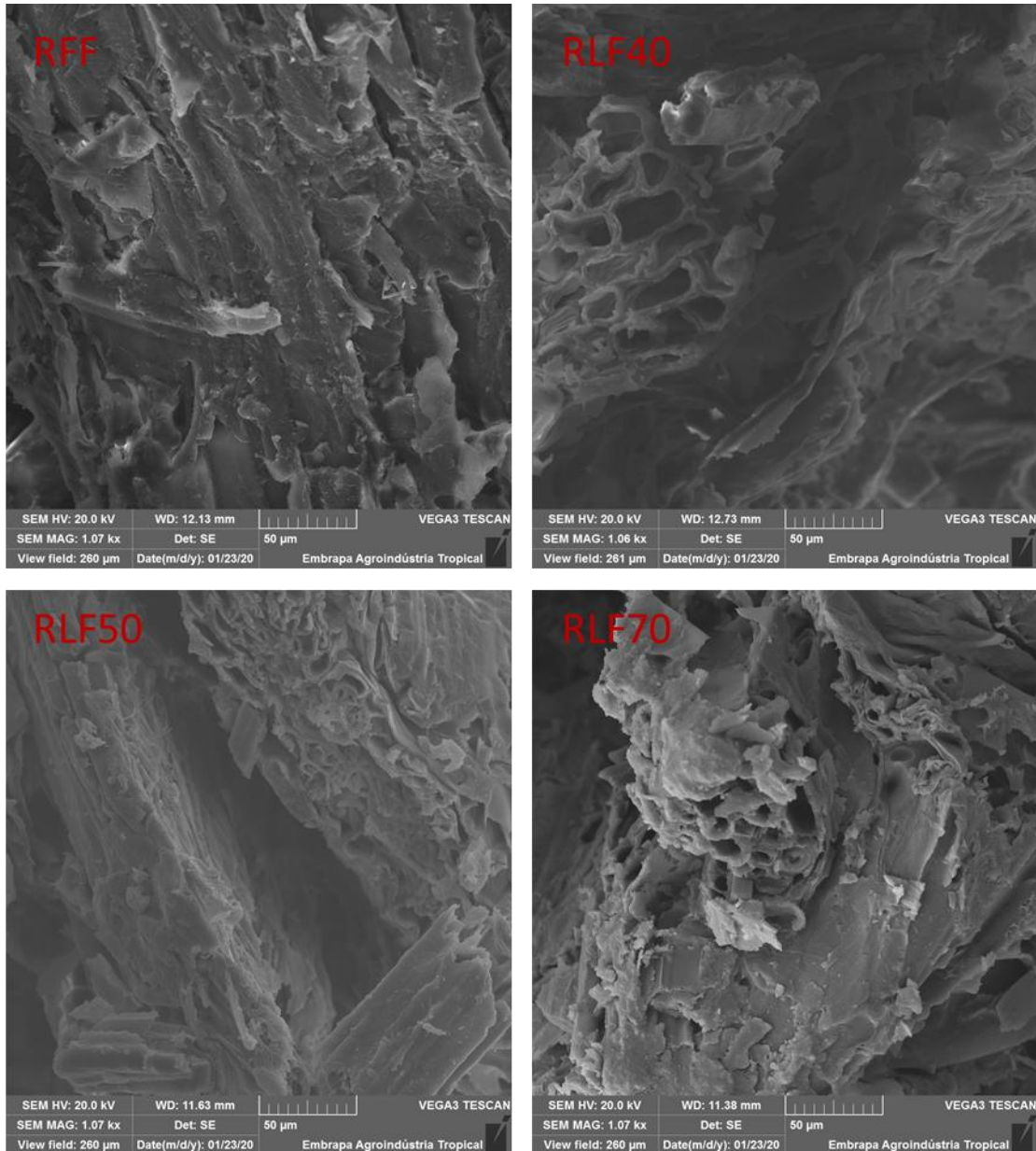


Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da fratura das amostras de painéis de MDF produzidos com as resinas RFF, RLF40, RLF50 e RLF70 com uma ampliação de 1070 vezes.



A partir das imagens da estrutura interna dos painéis foi possível observar a interação entre a resina e a fibra usada para a produção dos painéis de MDF. Em todas as amostras observa-se partes das fibras recobertas de resina.

Na micrografia do painel RFF a resina permeia as fibras de forma quase integral, nos demais painéis, as micrografias mostram que houve uma boa interação entre a fibra e a

resina, mas não de forma consistente e homogênea, que influencia nas características estruturais do painel. Um fator que influencia na baixa resistência desses painéis é existência de espaços vazios que podem ter sido ocasionados pela volatilização de materiais formados a partir de reações de condensação e evaporação de líquidos durante a prensagem.

## 6 CONCLUSÕES

A lignina apresentou moderado teor de grupos hidroxila fenólicos, com maior teor de unidades G e baixa massa molecular, características que a tornam adequada para uso em resinas fenólicas. O teor de lignina influenciou as propriedades da resina, bem como o processo de síntese da resina. A fenolação da lignina é um método promissor para aumentar a reatividade da lignina, uma vez que foi possível sintetizar a resina à base de lignina com 40% e 70% de substituição de fenol, com características semelhantes ao RFF, como mostrado nos espectros de FTIR e análise DSC. Além de obter um valor baixo de formaldeído livre. O RLF50 mostrou um espectro de FTIR com similaridade ao RFF, no entanto, a temperatura de cura mostrada na análise DSC foi menor que o RFF.

Dentre os painéis de MDF produzidos com as resinas lignofenólica, o painel feito com RLF70 apresentou taxa de absorção e inchamento similar ao do MDF feito com RFF, contudo, nos ensaios mecânicos, o que obteve melhor resultado foi o painel feito com RLF50. Pode-se concluir com os resultados que a modificação da lignina feito com a fenolação, ao melhorar a reatividade da lignina, pode melhorar as propriedades da resina sintetizada e conseqüentemente resulta em características similares a resina fenol-formaldeído na aplicação em painéis. Contudo, o processo de produção de painéis com esse tipo de resina deve ser otimizado para melhorar as propriedades do painel e este ter aplicação no mercado.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M.; SOARES, A.; MARQUES NETO, F.; PINHEIRO, F.; SANTAELLA, S.; ROSA, M.; LOMONACO, D. RICARDO, N.; LEITAO, R. Produção de resinas ligno-fenol-formaldeído a partir do bagaço da cana-de-açúcar. **Embrapa Agroindústria Tropical- Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2019.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. **Bioresource technology**, v. 101, n. 13, p. 4851-4861, 2010.
- ANG, A. F.; ASHAARI, Z.; LEE, S. H.; TAHIR, P. M.; HALIS, R. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels—A review. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 95, p. 102408, 2019.
- BALA, A.; SINGH, B. Development of an environmental-benign process for efficient pretreatment and saccharification of *Saccharum* biomasses for bioethanol production. **Renewable Energy**, v. 130, p. 12-24, 2019.
- BRODIN, M.; VALLEJOS, M.; OPEDAL, M.; T.; AREAM. C.; CHINGA-CARRASCO, G. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics—A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 646-664, 2017.
- BYKOV, Ivan. **Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy**. 2008. Tese de Doutorado - Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, 2008.
- CARVALHO, G.; FROLLINI, E. Lignina em espumas fenólicas. **Polímeros**, v. 9, n. 1, p. 66-75, 1999.
- CETIN, N. S.; ÖZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. **International Journal of adhesion and adhesives**, v. 22, n. 6, p. 477-480, 2002.
- CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019.
- CYBULSKA, I.; BRUDECKI, G. P.; ZEMBRZUSKA, J.; SCHMIDT, J. E.; LOPEZ, G.; THOMSEN, M. H. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. **Applied Energy**, v. 185, p. 1040-1050, 2017.
- NOGUEIRA, I. M.; AVELINO, F.; OLIVEIRA, D. R.; SOUZA, N. F.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Organic solvent fractionation of acetosolv palm oil lignin: The role of its structure on the antioxidant activity. **International journal of biological macromolecules**, v. 122, p. 1163-1172, 2019.

EFFENDI, A.; GERHAUSER, H.; BRIDGWATER, A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 8, p. 2092-2116, 2008.

MANSOURI, E. N.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-antraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial crops and products**, v. 24, n. 1, p. 8-16, 2006.

FERDOSIAN, F.; PAN, Z.; GAO, G.; ZHAO, B. Bio-based adhesives and evaluation for wood composites application. **Polymers**, v. 9, n. 2, p. 70, 2017.

HAQ, F.; ALI, H.; SHUAIB, M.; BADSHAH, M.; HASSAN, S. W.; MUNIS, M. F. H.; CHAUDHARY. Recent progress in bioethanol production from lignocellulosic materials: A review. **International Journal of Green Energy**, v. 13, n. 14, p. 1413-1441, 2016.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 10-18, 2009.

IBRAHIM, M. M.; GHANI, A. M.; NEN, N. Formulation of lignin phenol formaldehyde resins as a wood adhesive. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 11, n. 1, p. 213-218, 2007.

KARUNARATHNA, M. S.; SMITH, R. C. Valorization of Lignin as a Sustainable component of Structural Materials and Composites: Advances from 2011 to 2019. **Sustainability**, v. 12, n. 2, p. 734, 2020.

KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals**. Elsevier, 1998.

LEITAO, R. C.; PINHEIRO, F.; SOARES, A.; ALBUQUERQUE, M.; NETO, F.; VALE, M.; SOUZA FILHO, M. S. M.; ROSA, M. F.; D. S.; SANTAELLA, S. Pré-tratamento do bagaço da cana-de-açúcar por explosão a vapor visando à extração de lignina pelo processo acetosolv. **Embrapa Agroindústria Tropical-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2016.

LI, M.; YANG, S.; SUN, R. Recent advances in alcohol and organic acid fractionation of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 200, p. 971-980, 2016.

LOURENÇON, T. V.; ALAKURTTI, S.; VIRTANEN, T.; JÄÄSKELÄINEN, A. S.; LIITIÄ, T.; HUGHES, M.; TAMMINEN, T. Phenol-formaldehyde resins with suitable bonding strength synthesized from “less-reactive” hardwood lignin fractions. **Holzforschung**, v. 74, n. 2, p. 175-183, 2020.

MENON, V.; RAO, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012.

MESQUITA, L. A.; BARRERO, N. G.; FIORELLI, J.; CHRISTOFORO, A. L.; DE FARIA, L. J. G.; LAHR, F. A. R. Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai (*Euterpe oleracea* Mart.) Fruit: A new alternative for the particleboard

industry with its potential application in civil construction and furniture. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 644-651, 2018.

PANG, B.; YANG, S.; FANG, W.; YUAN, T. Q.; ARGYROPOULOS, D. S.; SUN, R. C. Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 316-326, 2017.

PINHEIRO, Francisca. **Produção de Lignossulfonato a partir da lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2014

QIAO, W.; LI, S.; GUO, G.; HAN, S.; REN, S.; MA, Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1417-1422, 2015.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIZON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, n. 6185, p. 1246843, 2014.

RALPH, J.; BRUNOW, G.; BOERJAN, W. Lignins. **Encyclopedia of life science**. 2007.

STÜCKER, A.; SCHÜTT, F.; SAAKE, B.; LEHNEN, R. Lignins from enzymatic hydrolysis and alkaline extraction of steam refined poplar wood: Utilization in lignin-phenol-formaldehyde resins. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 300-308, 2016.

TAPPI. T 222 om-02, 2002. **Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp**.

TEJADO, A.; PENA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

TRIBOT, A.; AMER, G.; ALIO, M. A.; BAYNAST, H.; DELATTRE, C.; PONS, A.; MATHIAS, J.; CALLOIS, J.; VIAL, C.; MICHAUD, P.; DUSSAP, G. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 228-240, 2019.

TU, W.; HALLETT, J. Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 20, p. 11-17, 2019.

TUMULURU, J. S.; WRIGHT, C. T.; KENNEY, K. L.; HESS, R. J. A technical review on biomass processing: densification, preprocessing, modeling and optimization. In: 2010 Pittsburgh, Pennsylvania, June 20-June 23, 2010. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, 2010. p. 1.

WANG, G.; CHEN, H. Carbohydrate elimination of alkaline-extracted lignin liquor by steam explosion and its methylation for substitution of phenolic adhesive. **Industrial Crops and Products**, v. 53, p. 93-101, 2014.



XU, Y.; GUO, L.; ZHANG, H.; ZHAI, H.; REN, H. Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 28924-28935, 2019.

YANG, S.; ZHANG, Y.; YUAN, T. Q.; SUN, R. C. Lignin–phenol–formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 36, 2015a.

YANG, S. WU, J. Q.; ZHANG, Y.; YUAN, T. Q.; SUN, R. C. Preparation of lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive based on active sites of technical lignin. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 9, n. 2, p. 266-272, 2015b.

YAWALATA, Domingus. **Catalytic selectivity in alcohol organosolv pulping of spruce wood**. 2001. Tese de Doutorado - University of British Columbia.

YOO, C. G.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review. **Bioresource Technology**, p. 122784, 2020.

ZHAO, M.; JING, J.; ZHU, Y.; YANG, X.; WANG, X.; WANG, Z. Preparation and performance of lignin–phenol–formaldehyde adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 64, p. 163-167, 2016.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 82, n. 5, p. 815, 2009.