



1150029997



IQ

T/UNICAMP B341L

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Química Inorgânica

**Ligninas Acetosolv e Formacell de Eucalipto e de  
Bagaço de Cana: Isolamento, Fracionamento,  
Caracterização e Uso Como Componente  
de Resinas Fenólicas do Tipo Resol**

Priscila Benar

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

1996



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	
Unicamp	B431L
	27/11/96
	08/11/96
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	10/05/97
N.º CPDCA	00097555-7

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

B431L Benar, Priscila  
Ligninas acetosolv e formacell de eucalipto e de bagaço de cana : isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol / Priscila Benar. -- Campinas, [SP : s.n.]. 1996.

Orientador: Ulf Schuchardt

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Ligninas. 2. Resinas fenólicas. I. Schuchardt, Ulf. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*Aos meus pais,*

*Irene e Hélio, com carinho*

*Ao Adilson,*

*com muito amor*

## Agradeço...

... ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt, pela orientação da tese e pelo contato efetuado com a Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH);

... à Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades na realização deste trabalho;

... ao Prof. Dr. Horst Nimz, da BFH, por permitir a realização de parte deste projeto em seu laboratório;

... aos colegas de laboratório da BFH, em especial às Sras. E. Schultz e E. Schmekal;

... ao Prof. Dr. Oskar Faix e ao Dr. Dietrich Meier, da BFH, pelas discussões sobre lignina e por permitirem que parte das análises fossem realizadas na Ligninabteilung;

... aos colegas da Ligninabteilung: Steffen, Christine, Jochen, Pit e Silke;

... ao Sr. U. Engel (BFH), pela análise elementar das ligninas;

... ao Prof. Dr. César Santana (FEQ/UNICAMP), ao Antônio Bombard (EFEI) e à Prof. Dra. Inês Joekes (IQ/UNICAMP), pelo empréstimo dos reômetros;

... à Jussara Canilha, do Laboratório de Química de Lignocelulósicos da FAENQUIL, pela análise do teor de carboidratos nas ligninas;

... à Prof. Dra. Maria Isabel Felisberti (IQ/UNICAMP), pelas discussões sobre DSC;

... à Prof. Dra. Regina Buffon, pela revisão do texto;

... ao Adilson, pelas discussões dos resultados, pela revisão do texto e pelo incentivo em todos os momentos;

... ao Dalmo, pela análise por componentes principais e discussões sobre planejamento experimental;

... ao Fernando, pela redação do Abstract;

... ao pessoal do bloco: Marcello Axé, Wagner, Malu, Guerreiro, Dalmo, Luíza, Estevam, Cristiane, Fernando, Roger, Ricardo, Luís Atropelo, Ricardo PL, Alexandre, José Luís, Émerson ET, Regina, Marcelo Pinhal, Vera e Angélica;

... ao DAAD, pela bolsa para o curso de língua alemã em Göttingen/Alemanha;

... ao CNPq e à FAPESP, pelas bolsas concedidas e pela ajuda financeira;

... aos amigos, pelo carinho ...

# Índice

	pag.
Resumo	i
Abstract	ii
1 - Introdução	1
1.1 - Lignina: definição, propriedades e estrutura	1
1.2 - Lignina: isolamento por processos de polpação	5
1.3 - Lignina: utilização como material macromolecular	6
1.4 - Resinas fenólicas: aspectos gerais	8
1.5 - Resinas fenólicas: a química da reação fenol-formaldeído	9
1.6 - Ligninas como componentes em resinas fenólicas	15
2 - Objetivos	17
3 - Parte Experimental	18
3.1 - Obtenção das ligninas	18
3.1a - Polpação pelo Processo Acetosolv	18
3.1b - Polpação pelo Processo Formacell	19
3.2 - Fracionamento das ligninas	20
3.3 - Acetilação das ligninas	20
3.4 - Caracterização das ligninas	21
3.4.1 - Análise Elementar	21
3.4.2 - Análise Imediata	21
3.4.2a - Teor de umidade	21
3.4.2b - Teor de cinzas	21
3.4.2c - Teor de lignina Klason	21
3.4.2d - Teor de carboidratos por CLAE	22
3.4.3 - Determinação da distribuição de massa molar	23
3.4.4 - Análise Química	23
3.4.4a - Teor de metoxila	23
3.4.4b - Teor de grupos acetila	25
3.4.4c - Teor de grupos OH totais	27
3.4.4d - Teor de grupos OH fenólicos pelo método de aminólise seletiva	27
3.4.4e - Teor de grupos OH fenólicos por espectroscopia no UV	28

3.4.5 - Análise Espectroscópica	30
3.4.5a - Espectroscopia no IV	30
3.4.5b - Espectroscopia de RMN <sup>13</sup> C	30
3.4.5c - Espectroscopia de RMN <sup>1</sup> H	30
3.4.6 - Análise Termogravimétrica	30
3.4.7 - Pirólise Analítica	30
3.5 - Hidroximetilação das ligninas	31
3.6 - Preparação das resinas	32
3.6.1 - Resina fenol-formaldeído	32
3.6.2 - Resina lignina-fenol-formaldeído	32
3.7 - Caracterização das resinas	33
3.7.1 - Viscosidade	33
3.7.2 - Tempo de gelificação	34
3.7.3 - Teor de álcali livre	34
3.7.4 - Teor de formaldeído livre	34
3.7.5 - Análise por DSC	35
4 - Resultados e Discussão	36
4.1 - Isolamento e caracterização das ligninas	36
4.2 - Fracionamento das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo com solventes orgânicos e caracterização das frações obtidas	55
4.3 - Hidroximetilação das ligninas : estudo cinético por espectroscopia no IV e análise de componentes principais e caracterização por análise termogravimétrica	65
4.4 - Hidroximetilação das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo e suas respectivas frações: estudo por calorimetria diferencial de varredura	82
4.5 - Ligninas EAc, EFo, BAc e BFo como componentes em resinas fenólicas do tipo resol	92
5 - Conclusões	109
6 - Bibliografia	111

## Índice de Figuras

	pag
Fig. 1 Estruturas do álcoois precursores da lignina	2
Fig. 2 Representação esquemática das unidades estruturais <b>H</b> ( <i>p</i> -hidroxifenilpropânica), <b>G</b> (guaiacila) e <b>S</b> (siringila) presentes na macromolécula de lignina	2
Fig. 3 Ligações éter do tipo $\alpha$ -O-4 e $\beta$ -O-4, predominantes na lignina nativa	3
Fig. 4 Modelo estrutural para a lignina nativa de <i>Fagus sylvatica</i> , proposto por Nimz	4
Fig. 5 Reação esquemática da introdução de grupos sulfônicos na lignina durante polpação pelo processo sulfito	5
Fig. 6 Reação esquemática da introdução de grupos acetil na lignina durante polpação pelo processo alternativo Acetosolv	6
Fig. 7 Derivatização de lignossulfonatos com óxido de propileno	7
Fig. 8 Reação de reticulação de lignossulfonatos em meio ácido	8
Fig. 9 Reação esquemática da formação de resinas fenol-formaldeído	10
Fig. 10 Protonação em meio ácido (a) do fenol e (b) do formaldeído	11
Fig. 11 Etapa de formação do di(hidroxifenil)metano na síntese de resinas do tipo novolaca	12
Fig. 12 Estrutura da hexametenotetramina	12
Fig. 13 Reação de condensação de grupos hidroximetil, com a participação de estruturas do tipo metídeo-quinona	13
Fig. 14 (a) intermediário quelato na síntese de resóis pela catálise com NaOH; (b) intermediário nitrogenado na síntese de resóis pela catálise com NH <sub>3</sub> ou outra amina	14
Fig. 15 Formação de ponte dimetileno-éter em novolacas ou em resóis com fenóis substituídos	14
Fig. 16 Aparelhagem para reação de determinação de grupos -OCH <sub>3</sub> nas ligninas	24
Fig. 17 Reação de aminólise dos grupos acetil fenólicos	28

Fig. 18	Cromatograma obtido para a reação de aminólise da lignina EAc acetilada	28
Fig. 19	Espectro UV diferencial da lignina EAc	29
Fig. 20	Pirogramas das ligninas BAc, BFo, EAc e EFo.	39
Fig. 21	Distribuição de massa molar para as ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	42
Fig. 22	Estruturas com ligações $\alpha$ -O-4/ $\beta$ -5 (a) e C-5/C-5 (b) entre unidades da lignina	44
Fig. 23	Distribuição percentual por faixas de massa molar das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	45
Fig. 24	Espectros de IV das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	48
Fig. 25	Espectros de CP/MAS RMN de $^{13}\text{C}$ das ligninas EAc, BAc, EFo e BFo	50
Fig. 26	Espectros de RMN $^1\text{H}$ de soluções das ligninas EAc (em $\text{CDCl}_3$ ), EFo (em $\text{CDCl}_3$ ), BAc (em $\text{DMSO-d}_6$ ) e BFo (em $\text{CDCl}_3$ )	52
Fig. 27	Termogramas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	54
Fig. 28	Porcentagens das frações F1 a F4 extraídas das ligninas	57
Fig. 29	Distribuição de massa molar das frações F1 a F4 de EAc e EFo	59
Fig. 30	Distribuição de massa molar das frações F1 a F4 de BAc e BFo	60
Fig. 31	Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ para as frações EFo-F1, EFo-F4, EAc-F1, EAc-F4 e EAc-resíduo	64
Fig. 32	(a) formação e estruturas de ressonância do íon fenolato; (b) equilíbrio entre formaldeído e sua forma hidratada, em meio aquoso; (c) reação de Lederer-Manasse no anel fenólico de uma unidade G da lignina	66
Fig. 33	Condensação aldólica mista entre o formaldeído e grupos carbonila contendo um H na posição $\alpha$ , que resulta na introdução do grupo hidroximetil na cadeia propânica de unidades estruturais da lignina	67
Fig. 34	Espectros no IV da lignina EAc hidroximetilada com tempos de reação de 2 h, 5 h e 8 h.(a) espectro total e (b) ampliação da região de $800\text{ cm}^{-1}$ a $2000\text{ cm}^{-1}$	68
Fig. 35	Absorbâncias relativas das bandas no IV das ligninas EAc hidroximetiladas em função do tempo de reação	69

Fig. 36	Espectros no IV da lignina BAc hidroximetilada com tempo de reação variando de 15 min a 8 h (a) espectro total e (b) ampliação da região de 800 cm <sup>-1</sup> a 2000 cm <sup>-1</sup>	70
Fig. 37	Absorbâncias relativas das bandas no IV da lignina BAc hidroximetilada em função do tempo de reação.	71
Fig. 38	<i>Loadings</i> do PC 1 (a) e do PC 2 (b) na análise de componentes principais da hidroximetilação da lignina EAc por espectroscopia no IV	75
Fig. 39	<i>Loadings</i> do PC 1 (a) e do PC 2 (b) na análise de componentes principais da hidroximetilação da lignina BAc por espectroscopia no IV	75
Fig. 40	<i>Scores</i> do PC 1 e do PC 2 dos espectros de IV totais em função do tempo de hidroximetilação da lignina EAc	76
Fig. 41	<i>Scores</i> do PC 1 (a) e do PC 2 (b) dos espectros de IV totais em função do tempo de hidroximetilação da lignina BAc	76
Fig. 42	<i>Scores</i> do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de 500-1800 cm <sup>-1</sup> dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina EAc	77
Fig. 43	<i>Scores</i> do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de 500-1800 cm <sup>-1</sup> dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina BAc	78
Fig. 44	<i>Scores</i> do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de 2200-3800 cm <sup>-1</sup> dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina EAc	78
Fig. 45	<i>Scores</i> do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de 2200-3800 cm <sup>-1</sup> dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina BAc	79
Fig. 46	Termogramas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo hidroximetiladas com 2 h de reação	80
Fig. 47	Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina EAc e suas frações	82
Fig. 48	Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina EFo e suas frações	83
Fig. 49	Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina BAc e suas frações	83

Fig. 50	Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina BFo e suas frações	84
Fig. 51	Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação do fenol (a), álcool 2-hidroxibenzílico (b) e álcool 4-hidroxibenzílico (c)	85
Fig. 52	Aumento da viscosidade em função do tempo de síntese para as resinas R1 (a) e R2 (b)	93
Fig. 53	Termogramas DSC das resinas R1, R3, R5, R7 e R9.	96
Fig. 54	Termogramas DSC da resina R3 (contendo EAc em uma razão lignina/fenol 1/2) em $t'$ , $t''$ e $t_{total}$	97
Fig. 55	Representação gráfica dos efeitos de interação de 2ª ordem na viscosidade final de resinas contendo lignina BAc	103

## Índice de Tabelas

	pag.	
Tab. 1	Análise Imediata das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	37
Tab. 2	Compostos identificados nos pirogramas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	40
Tab. 3	Proporção de unidades estruturais <b>H</b> , <b>G</b> e <b>S</b> das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo, determinada por pirólise analítica-cromatografia gasosa	41
Tab. 4	Distribuição de Massa Molar para as ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	43
Tab. 5	Análise elementar e química das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	45
Tab. 6	Fórmula $C_{900}$ para as ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	46
Tab. 7	Absorbâncias de bandas de C=O conjugada e não-conjugada no espectro de IV das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	47
Tab. 8	Integração dos espectros de RMN $^1H$ por região dos espectros das ligninas	51
Tab. 9	Valores de porcentagem de perda de massa das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo durante análise termogravimétrica	55
Tab. 10	Fracionamento das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo e distribuição de massa molar para as frações obtidas	56
Tab. 11	Análises elementar e química das frações isoladas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	61
Tab. 12	Fórmula $C_{900}$ para as frações isoladas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo	62
Tab. 13	Resultados da análise por componentes principais dos espectros de IV das ligninas EAc e BAc hidroximetiladas com diferentes tempos de reação	74
Tab. 14	Resultados da análise termogravimétrica das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo após 2 h de hidroximetilação	81
Tab. 15	Temperaturas dos máximos dos picos de hidroximetilação e de reticulação das ligninas EAc, EFo, BAc, BFo e suas respectivas frações, do fenol e dos álcoois 2-HBA e 4-HBA, determinadas por DSC ( $5^{\circ}C.min^{-1}$ )	87

Tab. 16	Resultados de $\Delta H$ , $E_a$ e $n$ para as reações de hidroximetilação (hid) e reticulação (retic) das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo e das respectivas frações, do fenol e dos álcoois 2-HBA e 4-HBA, determinados por DSC	90
Tab. 17	Resultados da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo ou não ligninas EAc, EFo, BAc e BFo (razão HCHO/NaOH/fenólicos 2,2:1:1 e 44,8% de sólidos).	92
Tab. 18	Temperaturas de reticulação para as resinas R1 a R9, determinadas por DSC dinâmico	95
Tab. 19	Parâmetros da formulação de resinas lignina-fenol-formaldeído seguindo um planejamento experimental em dois níveis	98
Tab. 20	Matriz dos planejamentos experimentais completo $2^4$ e fracionário $2^{4-1}$	99
Tab. 21	Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina BAc, através de um planejamento fatorial completo em dois níveis $2^4$ (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais e de ordens superiores sobre as respostas $t'$ , $t''$ e $\eta_{\text{final.}}$ )	101
Tab. 22	Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina EAc, através de um planejamento experimental fracionário em dois níveis $2^{4-1}$ (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais e de ordens superiores sobre as respostas $t'$ , $t''$ e $\eta_{\text{final.}}$ )	105
Tab. 23	Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina EFo, através de um planejamento fatorial fracionário em dois níveis $2^{4-1}$ (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais e de ordens superiores sobre as respostas $t'$ , $t''$ e $\eta_{\text{final.}}$ )	106
Tab. 24	Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina BFo, através de um planejamento fatorial fracionário em dois níveis $2^{3-1}$ (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais sobre as respostas $t'$ , $t''$ e $\eta_{\text{final.}}$ )	107

## Abreviações e símbolos

AcO <sup>-</sup>	grupo acetato
AQ	antraquinona
BAC	(lignina) Acetosolv de bagaço de cana
BFo	(lignina) Formacell de bagaço de cana
CG	cromatografia a gás
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DMSO	dimetilsulfóxido
$\delta$	deslocamento do campo magnético na espectroscopia de RMN, em ppm
EAc	(lignina) Acetosolv de madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>
EFo	(lignina) Formacell de madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>
G	unidade estrutural guaiacila (4-hidroxi-3-metoxifenilpropano)
H	unidade estrutural 4-hidroxifenilpropano
IV	infravermelho
$\overline{M}_n$	massa molar média em número
$\overline{M}_w$	massa molar média em peso
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	polidispersidade, na distribuição de massas molares
nd	não determinado
$\eta$	viscosidade, em mPa.s (cP)
PA-CG	pirólise analítica acoplada à cromatografia a gás
PC	componente principal
PCA	análise por componentes principais
RMN	ressonância magnética nuclear
S	unidade estrutural siringila (4-hidroxi-3,5-dimetoxifenilpropano)
TG	análise termogravimétrica
THF	tetraidrofurano
UV	ultravioleta
valor $\delta$	parâmetro de solubilidade de Hildebrand, em (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Vis	visível

i

## **Ligninas Acetosolv e Formacell de Eucalipto e de Bagaço de Cana: Isolamento, Fracionamento, Caracterização e Uso como Componente de Resinas Fenólicas do tipo Resol**

Autora: Priscila Benar

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Endereço: Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas  
Cx. Postal 6154 , 13083-970 - Campinas/SP/Brasil

### **Resumo**

Ligninas são polifenóis naturais de estrutura reticulada. Suas propriedades e a presença de grupos funcionais dependem tanto do vegetal como do processo de isolamento. A caracterização das ligninas de eucalipto e bagaço obtidas pelos processos Acetosolv (EAc e BAc) e Formacell (EFo e BFo) mostra que EAc e BAc contêm mais grupos acetila e que EAc e EFo possuem mais metoxila. Resultados de pirólise analítica-CG comprovam que EAc e EFo possuem mais unidades S (3,5-dimetoxi-4-hidroxiopropanobenzeno), enquanto BAc e BFo têm mais unidades H (4-hidroxiopropanobenzeno). O fracionamento com solventes orgânicos mostra a menor polaridade de EAc e EFo e a maior reticulação de EAc e BAc. Para EFo e BFo, isolaram-se frações com  $\overline{M}_w$  crescente e baixa polidispersidade. Cada fração foi caracterizada por análise elementar e de grupos funcionais, obtendo-se a fórmula  $C_9$ . A cinética da hidroximetilação foi estudada para EAc e BAc por espectroscopia no IV. A análise (univariada e por componentes principais) das bandas normalizadas mostrou que a reação se completa a aproximadamente 2 h para EAc e a 4 h para BAc. Resultados de TG de EAc, EFo, BAc e BFo após 2 h de hidroximetilação mostram que sua estabilidade térmica é superior à das ligninas originais. Dados de  $\Delta H$ ,  $E_a$  e ordem de reação para os processos exotérmicos de hidroximetilação e de reticulação das ligninas (obtidos por DSC) mostraram que o  $\Delta H^{hid}$  é similar para as ligninas e para o fenol (-6 a -16 kJ.mol<sup>-1</sup>) e o  $\Delta H^{ret}$  é muito inferior para as ligninas. As  $E_a^{hid}$  são próximas para o fenol, ligninas e frações (60 kJ.mol<sup>-1</sup>). Por outro lado, a  $E_a^{ret}$  para as ligninas é muito superior à do fenol. A síntese de resóis com ligninas foi realizada através de um planejamento experimental multivariado em dois níveis. Todas as variáveis estudadas apresentam efeito significativo na viscosidade ( $\eta$ ) e no tempo de síntese. Foram obtidas resinas com  $\eta$  (100-400 mPa.s), tempo de gelificação (ca. 90 min a 90°C) e T de cura (~150°C) similares aos de resóis sem lignina. Esses resultados indicam que a substituição parcial do fenol pelas ligninas é vantajosa, pois as propriedades de resinas convencionais são mantidas.

## **Formacell and Acetosolv Lignins from Eucalyptus and Sugar Cane Bagasse: Isolation, Fractionation, Characterization and Use as Component of Resol Type Phenolic Resins.**

Author: Priscila Benar  
Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt  
Address: Institute of Chemistry - State University of Campinas  
P.O. Box 6154, 13083-970 - Campinas, SP, Brazil

### **Abstract**

Lignins are naturally-occurring polyphenols with a crosslinked structure. The general properties and the nature of the functional groups in lignins depend both on their source and on the extraction process. Lignins from eucalyptus wood and sugar-cane bagasse were isolated by the Acetosolv (EAc and BAc) and the Formacell (EFo and BFo) pulping processes. A greater number of acetyl groups are found in EAc and BAc, while EAc and EFo have more methoxy groups. Pyrolysis coupled with GC shows that EAc and EFo have more **S** units (4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenylpropane), while a larger number of **H** units (4-hydroxyphenylpropane) are found in BAc and BFo. Fractionation with organic solvents shows lower polarity for EAc and EFo and a higher condensation degree in EAc and BAc. Three EFo and BFo fractions showing low polydispersity and an increasing  $\overline{M}_w$  were isolated. Elemental and functional group analysis for each fraction indicate a similar  $C_9$  unit. The kinetics of the hydroxymethylation reaction of EAc and BAc was monitored using IR spectroscopy. Univariate and principal component analysis of the normalized absorption bands show that equilibrium is reached after ca. 2 h for EAc and 4 h for BAc. TG analysis for hydroxymethylated EAc, EFo, BAc, and BFo show higher thermal stability than the untreated lignins.  $\Delta H$ ,  $E_a$  and reaction order data for the exothermic hydroxymethylation and crosslinking processes were obtained by DSC analysis.  $\Delta H^{hid}$  (-6 to -16  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) is comparable to phenol and lignins, but lower  $\Delta H^{ret}$  was determined for the lignins. The  $E_a^{hid}$  for phenol, the lignins and their fractions are comparable (60  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). On the other hand,  $E_a^{ret}$  for the lignins is greater. The synthesis of resols with lignins was carried out following multivaried factorial design experiments. All variables analyzed show a significant effect on viscosity ( $\eta$ ) and synthesis time. Resins with  $\eta$  ranging between 100 and 400 mPas.s, gelification time (ca. 90 min at 90°C) and cure temperature (ca. 150°C) similar to those of lignin-free resols were obtained. The partial substitution of phenol by lignins is desirable because the standard resin properties are maintained.

# 1 - Introdução

## 1.1 - Lignina : definição, propriedades e estrutura

A lignina (palavra do latim *lignum*, que significa madeira) é, ao lado da celulose e das polioses, um dos principais constituintes macromoleculares da madeira e de outros vegetais. A madeira e os demais materiais lignocelulósicos são considerados compósitos naturais, nos quais a lignina e as polioses formam a matriz (componentes de preenchimento) e a celulose é o agente estrutural (componente formador de fibras).

Uma importante característica da lignina é sua alta estabilidade *in natura*, sendo um sistema de armazenamento de energia e atuando contra vários tipos de tensão aos quais o vegetal está sujeito. Algumas das propriedades da lignina foram enumeradas por Feldman e col. [1986] em seu artigo de revisão e podem ser resumidamente citadas como: (a) resistência à tensão mecânica; (b) resistência à tensão bioquímica, pela sua baixa susceptibilidade à biodegradação e por inibir a degradação enzimática de outros componentes da planta; (c) resistência à tensão físico-química, pelo controle do transporte de água e resistência da planta à umidade; (d) resistência à tensão química, por atuar como antioxidante, absorvedor de radiação UV e, possivelmente, como retardante de fogo; (e) contribuição para as propriedades do solo durante a sua degradação natural; e (f) interação com outros sistemas vivos como, por exemplo, seu importante papel na digestão de ruminantes.

Ao contrário da celulose, polímero linear de unidades de celobiose formando uma estrutura semi-cristalina, e das polioses, polímeros ramificados de hexoses e pentoses, a lignina é uma macromolécula altamente reticulada de natureza aromática.

A biossíntese da lignina nos vegetais é um processo de polimerização radicalar, iniciada enzimaticamente a partir da abstração de um elétron e de um próton dos álcoois *trans-p*-cumarílico, *trans*-coniferílico e *trans*-sinapílico (figura 1) [Freudenberg 1968].

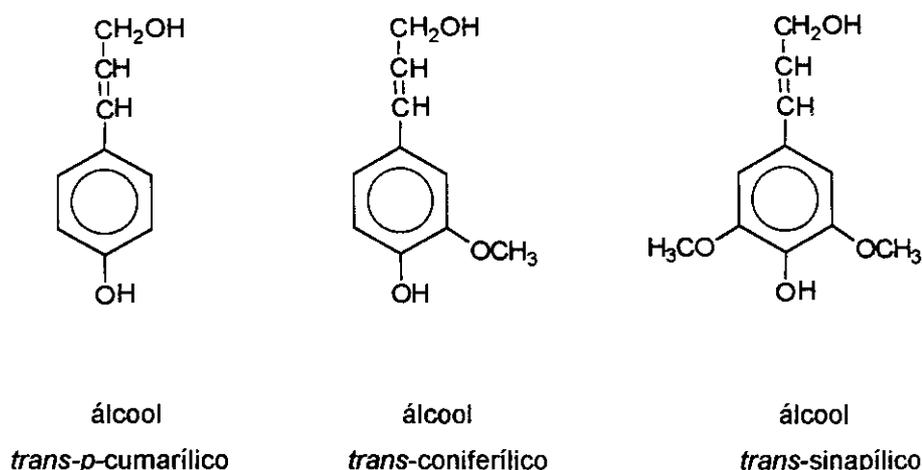


Figura 1: Estruturas dos álcoois precursores da lignina [Freudenberg 1968]

O acoplamento posterior dos radicais fenóxi gerados a partir desses álcoois é espontâneo e sem controle enzimático. A macromolécula obtida é formada por unidades *p*-hidroxipropilbenzênicas interligadas aleatoriamente, resultando um material amorfo. As unidades estruturais básicas da lignina, obtidas a partir dos álcoois precursores, são: 4-hidroxifenilpropânicas (unidades **H**), 4-hidroxi-3-metoxifenilpropânicas (unidades guaiacila, **G**) e 4-hidroxi-3,5-dimetoxifenilpropânicas (unidades siringila, **S**) (figura 2).

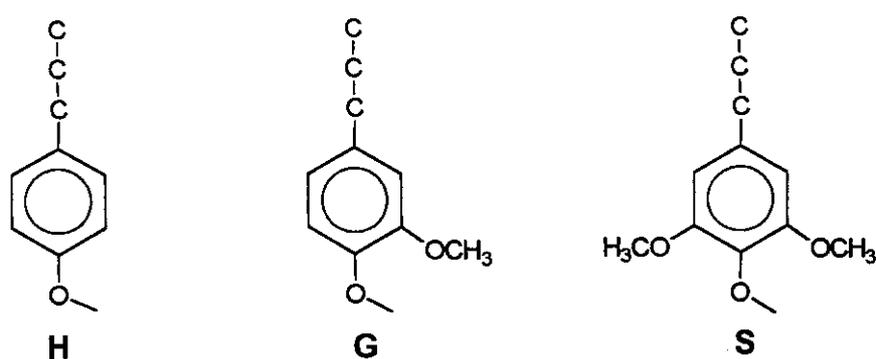


Figura 2: Representação esquemática das unidades estruturais **H** (*p*-hidroxifenilpropânica), **G** (guaiacila) e **S** (siringila) presentes na macromolécula de lignina



Em madeiras de coníferas, por exemplo, a lignina presente na lamela média possui um teor maior de unidades H do que a lignina presente na parede celular secundária [Dence e Lin 1992].

A elucidação da estrutura das ligninas vem sendo realizada há décadas, a partir da análise de compostos obtidos de ligninas isoladas, devido à dificuldade em se analisar diretamente a lignina nativa. O modelo estrutural proposto por Nimz [1974] para a lignina de *Fagus sylvatica* (figura 4) foi obtido após um processo de tioacetólise seguido por hidrólise básica suave da madeira moída e separação cromatográfica dos produtos. Dados de análise espectroscópica por IV, RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$  da lignina também foram considerados.

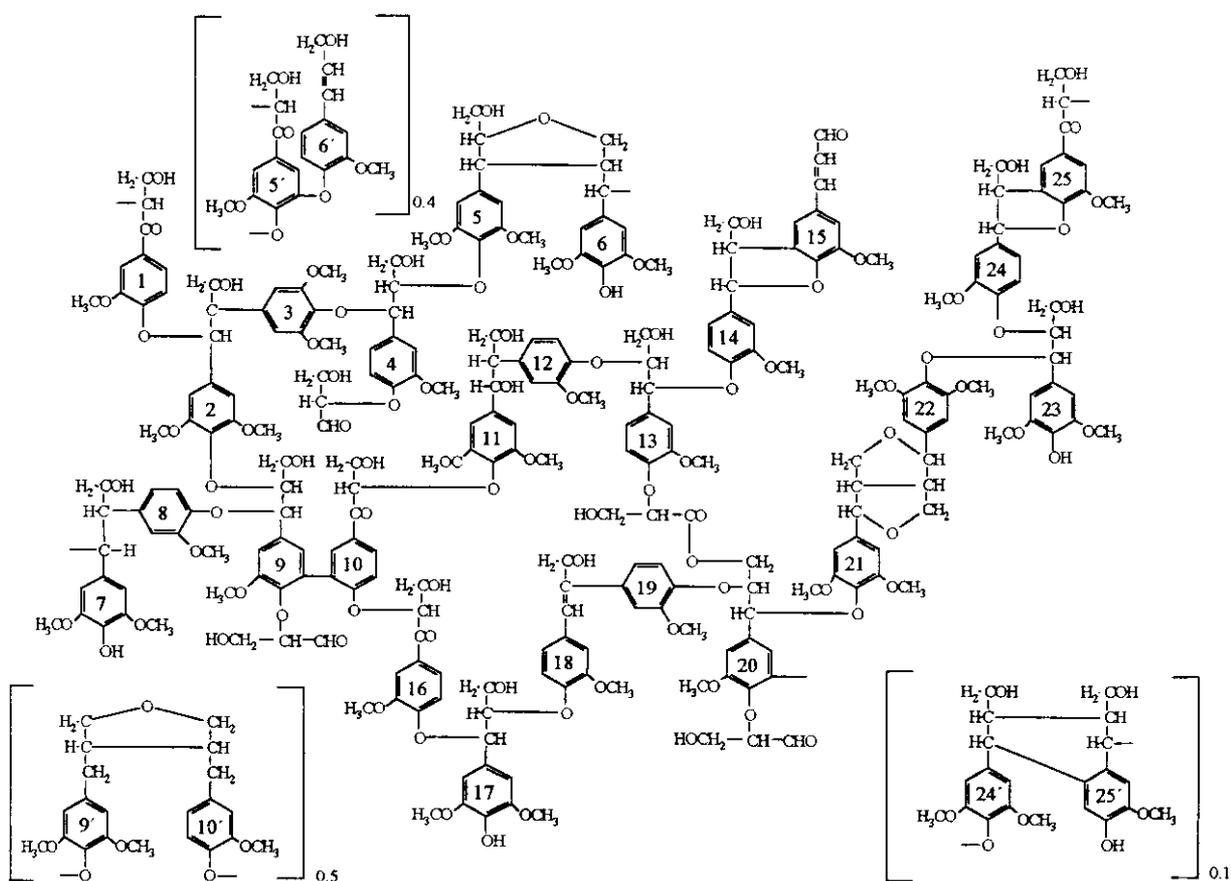


Figura 4: Modelo estrutural para a lignina nativa de *Fagus sylvatica*, proposto por Nimz [1974]

Recentemente, novos métodos têm sido propostos para determinação da composição de ligninas. Argyropoulos e col. [1994a, 1994b] publicaram um método de derivatização dos grupos hidroxila da lignina com cloreto de 1,3,2-dioxafosfolanil

(reação de fosfitilação), seguida por espectroscopia de RMN  $^{31}\text{P}$ , que permite a diferenciação dos grupos OH fenólicos em unidades H, G e S e de grupos OH alifáticos primários ou secundários.

## 1.2 - Ligninas: isolamento por processos de polpação

A constituição da macromolécula de lignina em termos de tipos de ligações e de grupos funcionais presentes depende tanto do vegetal de origem, como já citado, quanto do método utilizado para o seu isolamento.

Os processos de polpação têm como objetivo a obtenção de polpa para fabricação de papel ou outros derivados celulósicos e são a mais abundante fonte de ligninas isoladas. As ligninas obtidas como subproduto dos processos de polpação são denominadas ligninas técnicas.

Nos processos químicos de polpação, a lignina é fragmentada principalmente pela quebra das ligações do tipo éter e solubilizada em um meio apropriado. De acordo com os agentes químicos utilizados, novos grupos funcionais podem ser inseridos aos fragmentos das ligninas. No processo convencional sulfito, grupos sulfônicos hidrofílicos são introduzidos na cadeia propânica (figura 5), promovendo a solubilização da lignina em meio aquoso [Gellerstedt 1976]. Os grupos sulfônicos influenciam a reatividade da lignina obtida por esse processo (lignossulfonato) e, conseqüentemente, sua posterior utilização.

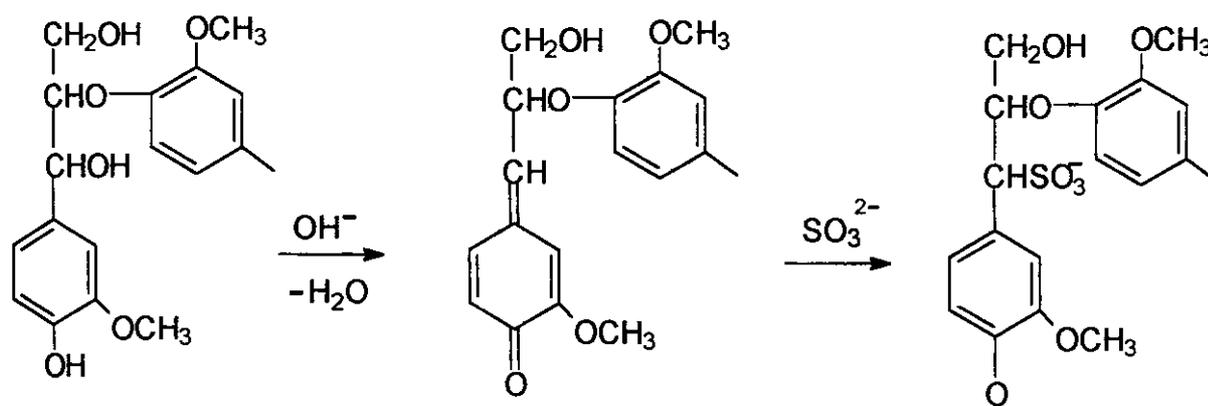


Figura 5: Reação esquemática da introdução de grupos sulfônicos na lignina durante polpação pelo processo sulfito [Gellerstedt 1976]

Dentre os processos de polpação alternativos, os mais promissores são os processos organosolv, nos quais a fragmentação e a solubilização das ligninas ocorrem em um meio solvente orgânico/água, sob catálise ácida ou básica. Sarkanen [1990] descreveu as reações da lignina nos processos de polpação organosolv, destacando que a quebra das ligações do tipo éter é promovida pelo nucleófilo presente no meio reacional. No processo Acetosolv [Nimz e Casten 1986], que utiliza uma mistura ácido acético/água e quantidades catalíticas de um ácido mineral, o grupo acetato age como nucleófilo, sendo introduzido em posições da cadeia propânica contendo grupos alcoólicos (figura 6).

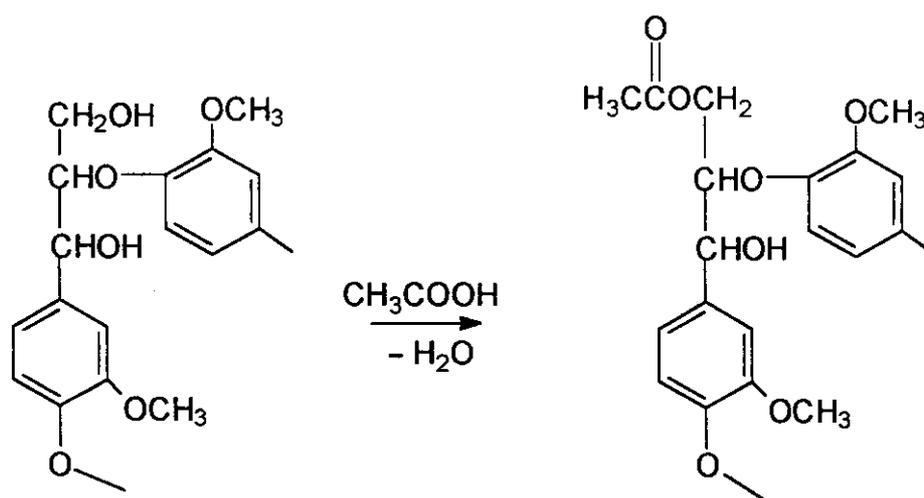


Figura 6: Reação esquemática da introdução de grupos acetil na lignina durante polpação pelo processo alternativo Acetosolv

### 1.3 - Lignina: utilização como material macromolecular

As ligninas técnicas são uma importante fonte de energia, sendo a maior parte queimada nas próprias indústrias de polpa. No entanto, uma utilização racional para o excedente de ligninas técnicas tem sido procurada há décadas. Diversos trabalhos enfocam a obtenção de compostos de baixa massa molar e alto valor agregado a partir da fragmentação da lignina por processos hidrolíticos, oxidativos [Gonçalves e col. 1993] ou biomiméticos [Santos e Schuchardt 1995]. A vanilina, o ácido vanílico, o guaiacol, os catecóis e os cresóis são alguns exemplos desses compostos, mas o baixo

rendimento individual ainda torna essa utilização pouco viável economicamente [Feldman e col. 1986].

Em sua forma macromolecular, as ligninas técnicas podem ser usadas em suspensão ou como parte de sistemas poliméricos [Wang e col. 1992, Gandini 1992, Guo e col. 1992].

De maneira geral, os lignossulfonatos podem ser utilizados como dispersantes em pigmentos, surfactantes em combinação com sulfonatos derivados do petróleo, aditivos em misturas de concreto ou asfalto, em rações animais e em fertilizantes [Chum e col. 1985]. Os lignossulfonatos podem ser usados também no tratamento anaeróbico de efluentes domésticos, atuando como floculantes de material orgânico, através da ação eletrostática dos grupos sulfônicos sobre os cátions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e outros) que se concentram na superfície bacteriana [Guiot e col. 1991]. Em artigos mais recentes, tem sido publicada a derivatização de lignossulfonatos a ésteres não iônicos, insolúveis em água e solúveis em diversos solventes orgânicos [Dhara e col. 1993]. Para a preparação do lignossulfonato esterificado são utilizados compostos como o óxido de propileno (figura 7), produzindo ésteres que podem ser incorporados como co-reagentes em diversos materiais poliméricos.

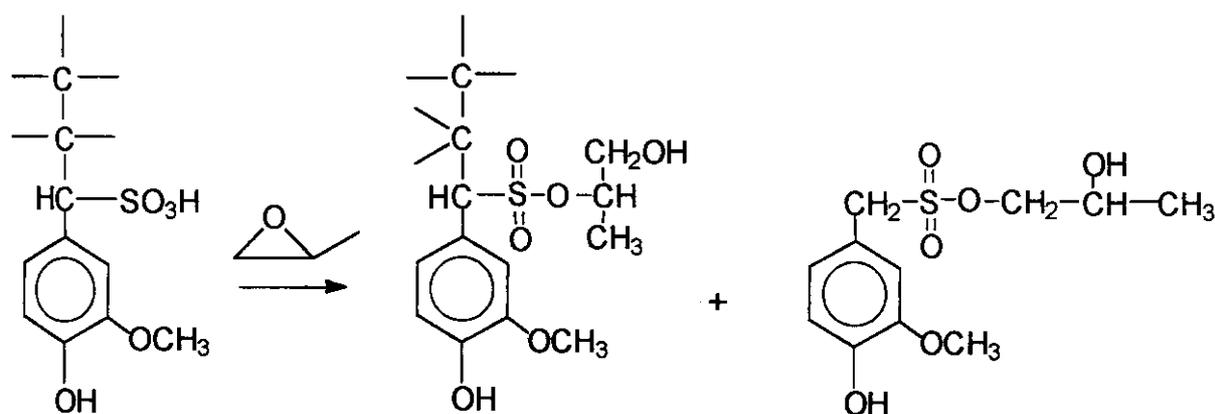


Figura 7: Derivatização de lignossulfonatos com óxido de propileno [Dhara e col. 1993]

Ligninas técnicas podem ainda ser adicionadas mecanicamente a polímeros sintéticos como polipropileno e poli(metilmetacrilato) na preparação de blendas [Wang e col. 1992, Kosikova e col. 1993]. A mistura física dos componentes em proporções adequadas leva geralmente a um efeito sinérgico, melhorando as propriedades em

relação ao polímero sintético puro. No entanto, a interação química entre a lignina e o polímero sintético ainda não foi esclarecida [Kosikova e col. 1993].

Um dos principais usos das ligninas técnicas em materiais poliméricos é, seguramente, como componente em resinas que podem ser utilizadas como adesivos para produtos de madeira [Lewis e Lantzy 1989]. Os lignossulfonatos podem ser utilizados como adesivos similares às resinas fenólicas, através da condensação em meio ácido (figura 8) [Nimz 1983].

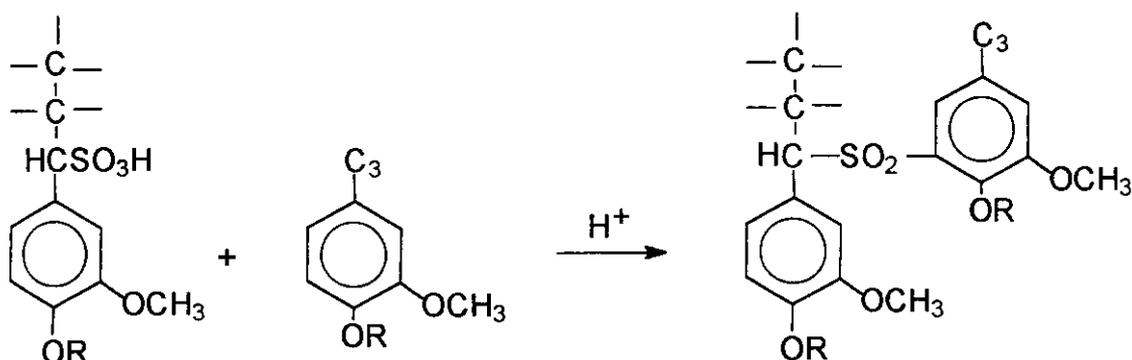


Figura 8: Reação de reticulação de lignossulfonatos em meio ácido [Nimz 1983]

No final da década de 60, os lignossulfonatos começaram a ser utilizados comercialmente na produção de aglomerados de madeira [Nimz e Hitze 1980, Nimz 1983]. O interesse em adesivos de lignossulfonatos continua existindo, devido ao seu baixo custo e ao alto desempenho como resina curada. No entanto, um longo tempo de prensagem dos aglomerados é necessário para a cura completa da resina [Nimz 1983].

A síntese de resinas fenólicas contendo ou não ligninas técnicas como componentes será tratada com mais detalhes nos itens a seguir.

#### 1.4 - Resinas fenólicas: aspectos gerais

Desde tempos remotos, a necessidade de colar pedaços de madeira para confecção de objetos é conhecida [Dinwoodie 1983]. Lama e esterco animal foram utilizados com essa finalidade. Posteriormente, adesivos de origem vegetal, como o amido e a caseína, foram também utilizados. No entanto, apesar de terem um bom desempenho em ambientes frios e secos, esses adesivos apresentavam baixa durabilidade quando usados sob condições ambientais adversas. Por essa razão, no

último século os adesivos naturais têm sido amplamente substituídos por resinas sintéticas [Dinwoodie 1983].

No século XIX já era conhecida a obtenção de materiais resinosos a partir da reação de fenóis com aldeídos, mas a exploração comercial desses materiais se iniciou somente no século XX. Em 1907, Baekeland mostrou que a reação de fenol e formaldeído sob condições adequadas gera produtos de interesse comercial. As resinas fenólicas tornaram-se, assim, as primeiras resinas sintéticas termofixas a serem desenvolvidas, tornando-se comercialmente disponíveis a partir da década de 30 [Dinwoodie 1983, Pizzi 1983]. Atualmente, essas resinas são as mais comumente utilizadas como adesivos na produção de compensados e aglomerados de madeira, na confecção de vigas e na construção de barcos de madeira [Dinwoodie 1983]. Devido ao procedimento descrito originalmente por Baekeland, as resinas do tipo fenol-formaldeído são denominadas popularmente "baquelites".

## 1.5 - Resinas fenólicas: a química da reação fenol-formaldeído

Por serem as primeiras resinas sintéticas desenvolvidas, seria de esperar que a química das resinas fenólicas estivesse completamente elucidada, o que não ocorre. Os polímeros resultantes da reação de compostos fenólicos com HCHO diferem de outros produtos de policondensação por formarem uma variedade de isômeros com tamanhos diferentes de cadeia. Enquanto outros produtos de policondensação, como poliamidas e poliésteres, formam misturas de cadeias de diferentes tamanhos, mas tendo somente uma estrutura possível para uma cadeia de determinado comprimento [Parshall e Ittel 1992], os fenóis polifuncionais podem resultar em diversos isômeros posicionais para cada tamanho de cadeia. Isso dificulta não somente os estudos cinéticos, mas também o esclarecimento dos mecanismos das reações envolvidas [Pizzi 1983].

O fenol reage inicialmente com formaldeído na presença de catalisador ácido ou básico para formar hidroximetilfenol. O ataque inicial pode ocorrer nas posições *orto* ou *para* do anel aromático em relação ao grupo OH fenólico [Marton e col. 1966]. A segunda etapa da reação envolve a reação do grupo hidroximetil com outra molécula de fenol ou hidroximetilfenol, levando primeiro à formação do polímero linear e depois a

uma estrutura altamente reticulada, responsável pela rigidez do material (figura 9) [Pizzi 1983]. Resinas fenólicas de cadeia totalmente linear podem ser obtidas utilizando-se fenóis substituídos, como o 4-*ter*-butilfenol [Yamagishi e col. 1993].

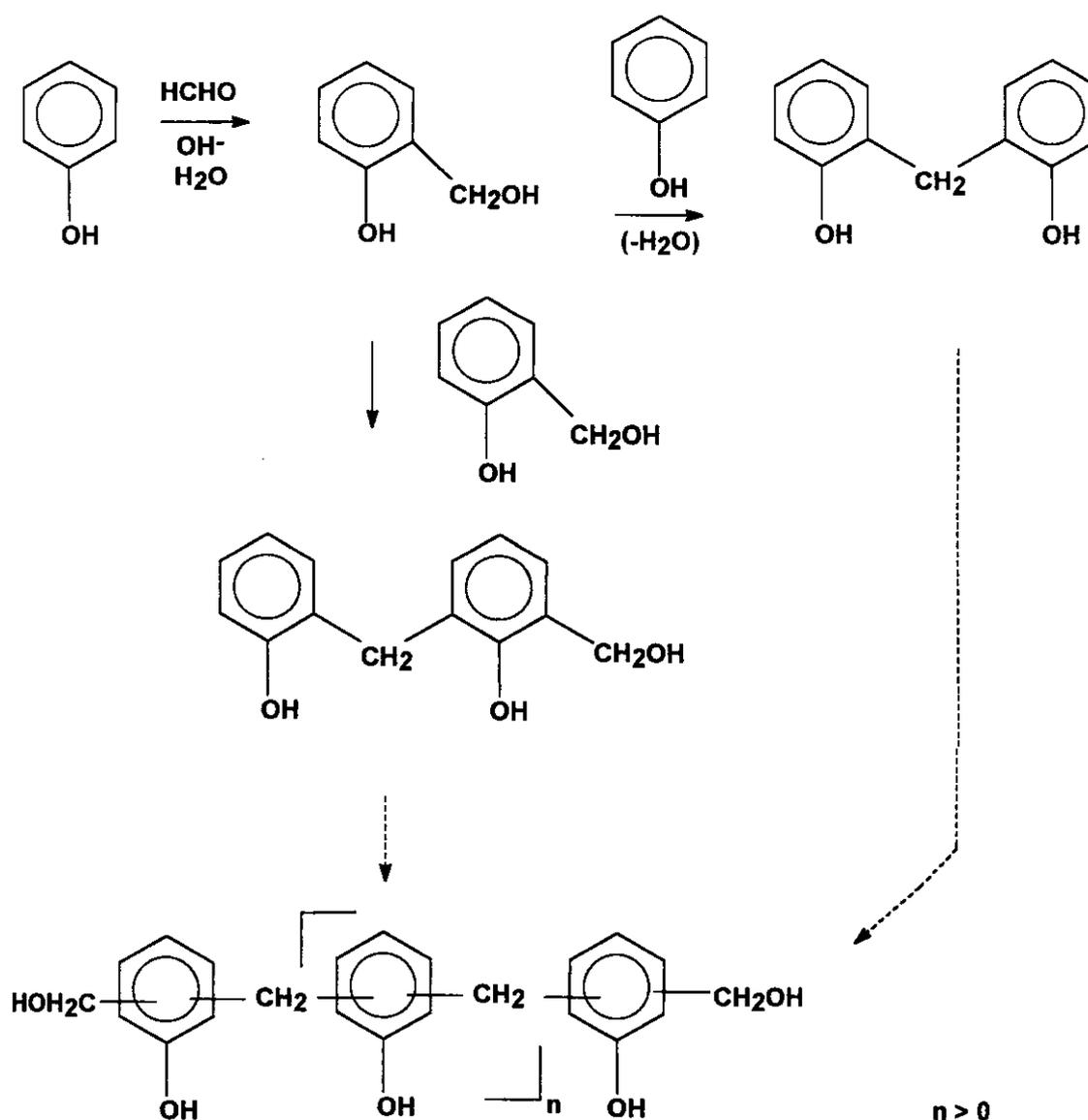


Figura 9: Reação esquemática da formação de resinas fenol-formaldeído [Pizzi 1983]

As resinas fenol-formaldeído do tipo novolaca são obtidas com catalisador ácido e deficiência de formaldeído (razão HCHO/fenol < 1). Os átomos de carbono do anel fenólico são relativamente pouco reativos como nucleófilos em meio ácido, devido à protonação do grupo hidroxila (figura 10a). O formaldeído, por outro lado, é ativado por protonação na presença de ácido, gerando um eletrófilo muito efetivo (figura 10b) [Pizzi 1983].

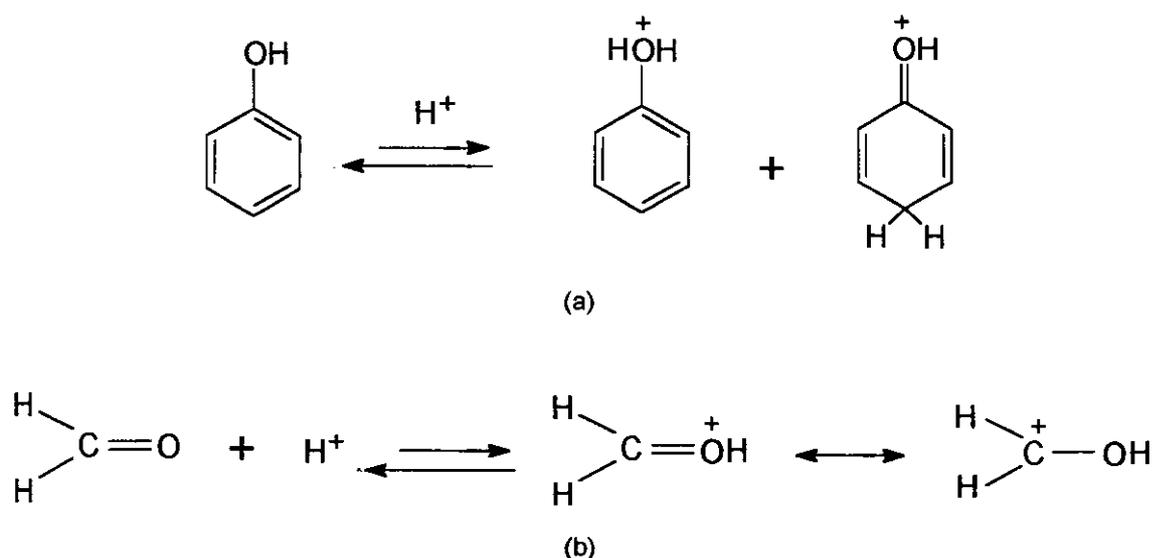


Figura 10: Protonação em meio ácido (a) do fenol e (b) do formaldeído

A reação de substituição no anel ocorre lentamente. A etapa lenta, determinante da velocidade da reação, é a formação do hidroximetilfenol. A condensação formando di(hidroxifenil)metano (intermediário predominante observado na síntese catalisada por ácido) é uma etapa rápida de adição catiônica (figura 11) [Pizzi 1983]. A resina novolaca resultante é uma mistura de fenóis polinucleares isoméricos, com uma média de 5 a 6 núcleos fenólicos por molécula, que não possuem grupos hidroximetil reativos. A cura da resina é completada ou pela adição de formaldeído ou de um agente reticulante, geralmente a hexametenotetramina (urotropina) (figura 12) [Dinwoodie 1983].

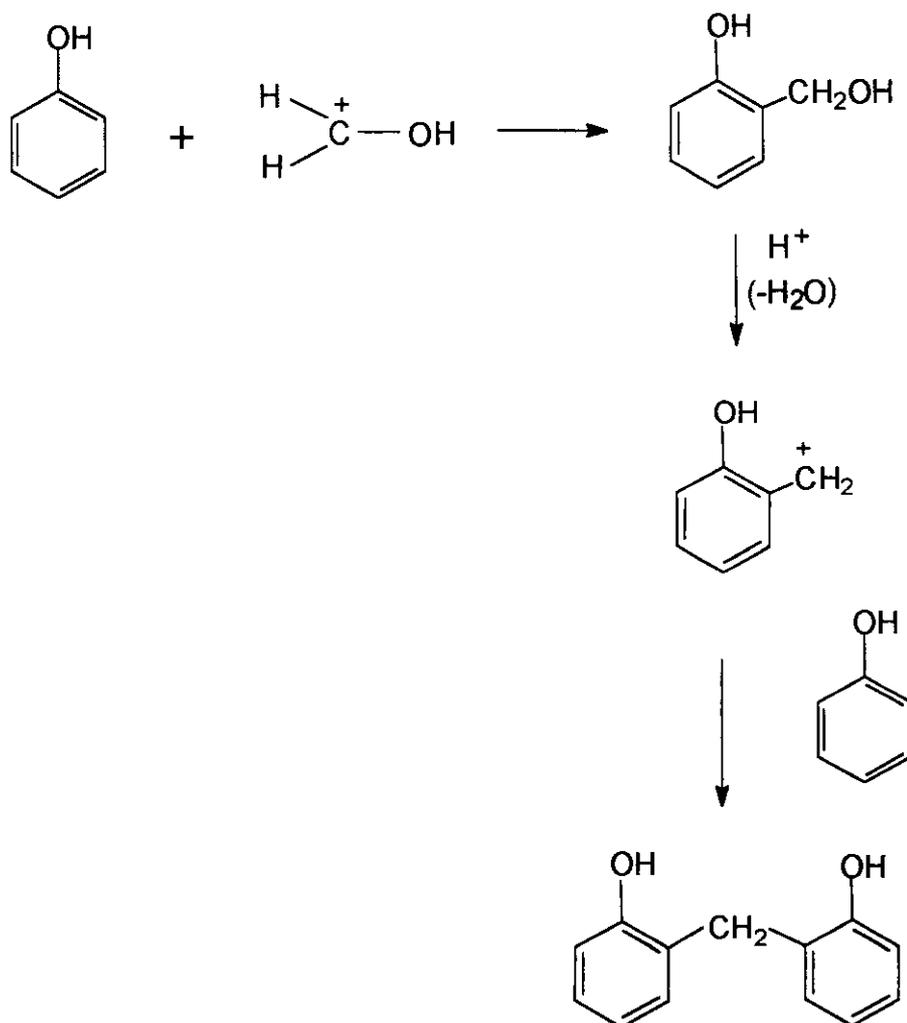


Figura 11: Etapa de formação do di(hidroxifenil)metano na síntese de resinas do tipo novolaca [Pizzi 1983]

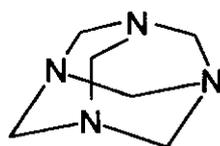


Figura 12: Estrutura da hexametilenotetramina [Dinwoodie 1983]

Os resóis são resinas fenol-formaldeído obtidas por catálise básica e excesso de formaldeído. Ao contrário da catálise ácida, na síntese de resinas fenol-formaldeído catalisada por base a reação inicial de substituição é mais rápida do que a subsequente reação de condensação. Conseqüentemente, o intermediário predominante é o hidroximetilfenol. A reação de condensação ocorre entre uma molécula de

hidroximetilfenol e uma molécula de fenol ou entre duas moléculas de hidroximetilfenol, com eliminação de água (figura 9). A nucleofilicidade do anel fenólico é intensificada pela ionização do grupo hidroxila em meio básico, cujas formas de ressonância têm a participação de estruturas do tipo metídeo-quinona (figura 13) [Pizzi 1983].

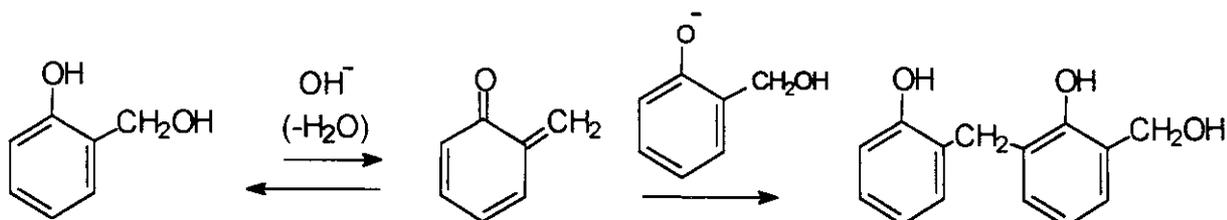


Figura 13: Reação de condensação de grupos hidroximetil, com a participação de estruturas do tipo metídeo-quinona [Pizzi 1983]

Em função das condições experimentais, a condensação das moléculas de hidroximetilfenol pode resultar em resóis líquidos, com uma média de 2 núcleos fenólicos por molécula, ou resóis sólidos, que têm uma distribuição mais larga de tamanho da cadeia, com média de 3 a 4 núcleos fenólicos presentes. Pequenas quantidades de fenol, hidroximetilfenol, formaldeído, água e álcali livres estão presentes nos resóis [Dinwoodie 1983]. A ação do calor ou a acidificação levam à reticulação dos resóis, através da reação dos grupos hidroximetil livres, não necessitando da adição de um agente reticulante como ocorre para as resinas novolacas.

Há diferentes mecanismos propostos para a catálise básica na reação entre fenol e formaldeído. Quando a base utilizada é o NaOH, uma das propostas é a que envolve a formação de um complexo formaldeído-íon sódio-íon fenolato no estado de transição (figura 14a). Esse mecanismo, no entanto, explicaria apenas a adição de grupos hidroximetil em posições *orto* dos anéis fenólicos. O mecanismo mais aceito é o da reação direta entre posições ativadas do anel (pela ressonância do íon fenolato) e o átomo de carbono do HCHO, de baixa densidade eletrônica. Quando amônia ou outra amina é usada, há formação de intermediários nitrogenados, que podem ser isolados (figura 14b). Nesse caso, amônia é eliminada durante o aquecimento no processo de cura e a resina obtida é livre de nitrogênio [Pizzi 1983].

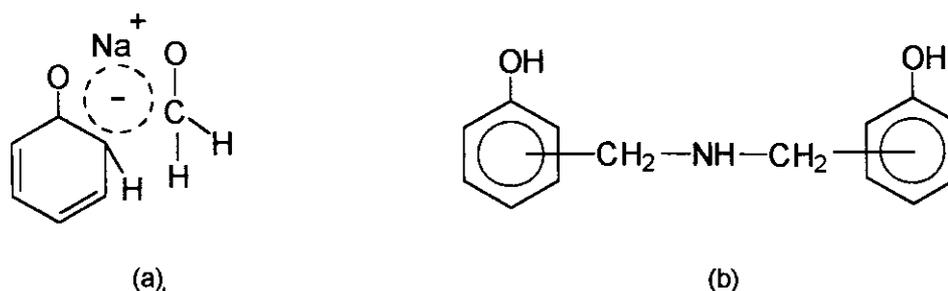


Figura 14: (a) estado de transição (complexo quelato) na síntese de resóis pela catálise com NaOH; (b) intermediário nitrogenado na síntese de resóis pela catálise com NH<sub>3</sub> ou outra amina [Pizzi 1983]

A formação de pontes metileno entre anéis fenólicos predomina fortemente quando a síntese é realizada em meio básico. No entanto, a formação de pontes do tipo dimetileno-éter (figura 15) pode ocorrer em meio ácido, pelo ataque do íon carbônio benzílico (figura 11) ao grupo hidroximetil de outra molécula de hidroximetilfenol. Em fenóis com substituintes que desativam as demais posições do anel, pela diminuição da nucleofilicidade, a formação de pontes éter também é provável. Um exemplo é o 2-hidroximetil-4-nitrofenol, no qual a desativação da posição *orto* livre, em relação ao grupo OH, faz com que o par de elétrons do grupo hidroximetil seja o ponto mais nucleofílico na molécula e, portanto, mais susceptível a reagir com o átomo de carbono benzílico de outro grupo hidroximetil [Pizzi 1983, Grenier-Loustalot e col. 1994]. As pontes dimetileno-éter são comumente decompostas na continuidade do aquecimento do meio reacional, liberando formaldeído.

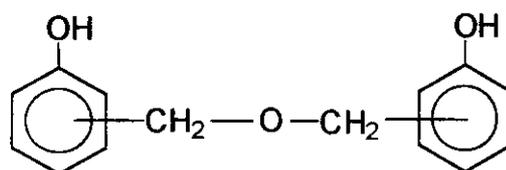


Figura 15: Formação de ponte dimetileno-éter em novolacas ou em resóis com fenóis substituídos [Pizzi 1983, Grenier-Loustalot e col. 1994]

## 1.6 - Ligninas como componentes em resinas fenólicas

Devido à sua estrutura polifenólica, a lignina nativa é similar às resinas fenólicas termofixas. As ligninas técnicas, por outro lado, podem ser adicionalmente reticuladas para produzir resinas insolúveis.

Muller e col. [1984a, 1984b] estudaram a síntese de resóis lignina-fenol-formaldeído utilizando ligninas dos processos sulfato (kraft) e por explosão a vapor, concluindo que a substituição da massa de fenol por 50-60% de lignina resulta em uma resina com propriedades de cura similares às das resinas convencionais. A derivatização através da hidroximetilação ou da fenolação aumenta a reatividade das ligninas e leva a uma melhora das propriedades da resina final [Muller e col. 1984a]. Gardner e McGinnis [1988] mostraram que a lignina kraft reage mais rapidamente com formaldeído do que a lignina por explosão a vapor. Klasnja e Kopitovic [1992] obtiveram uma resina líquida com viscosidade de 500 mPa.s quando 50% da massa de fenol foi substituída por lignina kraft de coníferas. Os resultados de resistência ao cisalhamento em aglomerados contendo essa resina como adesivo foram muito satisfatórios. A porcentagem de adição de lignina pode ser ainda aumentada e as propriedades de resistência da resina mantidas se sulfato de sódio for utilizado como acelerador da cura [Klasnja e Kopitovic 1992].

Olivares e col. [1988] utilizaram procedimentos de hidroximetilação e de ultrafiltração na lignina kraft de conífera (*Pinus radiata*) e mostraram que as propriedades das resinas com 20% de substituição do fenol por uma fração de alta massa molar da lignina são melhores do que as de resinas fenol-formaldeído ou uréia-formaldeído convencionais. Os aglomerados contendo resinas com lignina após ultrafiltração apresentaram menor índice de intumescimento e maior resistência à tração.

Van der Klashorst [1988] e Truter e col. [1994] mostraram a partir do estudo de compostos modelo de ligninas de folhosas que, mesmo com as posições *orto* em relação ao grupo OH ocupadas por grupos metoxila, é possível obter-se resinas adesivas através da reticulação envolvendo as posições *meta* do anel. A reticulação é realizada pela adição de formaldeído em meio ácido. Após 4 h de reação, os produtos

predominantes são os compostos diarílicos interligados por pontes metileno [Van der Klashorst 1988].

Recentemente, ligninas técnicas obtidas por processos organosolv têm sido também utilizadas como componentes em resinas fenólicas. Resóis moldáveis com aplicação como isolante térmico podem ser obtidos substituindo-se até 30% do fenol por lignina organosolv (acetona/água) de bagaço de cana, sem alterar a estabilidade térmica das resinas [Pimenta 1995]. Vázquez e col. [1995] estudaram a utilização de ligninas Acetosolv de folhosa (*Eucalyptus globulus*) como componente de resinas usadas como adesivos. Com o aumento da substituição de fenol por lignina de 20% para 40%, o tempo da síntese da resina (realizada em uma única etapa) diminui de 100 min para 70 min, correspondendo a uma viscosidade final de 400 mPa.s. No entanto, a reatividade da resina e a qualidade dos compensados de madeira produzidos diminuem com o aumento da porcentagem de substituição [Vázquez e col. 1995].

## 2 - Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- 1- a obtenção de ligninas a partir de materiais lignocelulósicos de grande disponibilidade no Brasil utilizando-se processos alternativos (tipo organosolv) de polpação;
- 2- a caracterização completa das ligninas obtidas, por se tratarem de materiais ainda pouco pesquisados, incluindo o fracionamento das ligninas com solventes orgânicos e a análise por métodos químicos (via úmida), cromatográficos, espectroscópicos e termogravimétricos, que devem fornecer resultados quanto à estrutura macromolecular e quanto aos grupos funcionais presentes nas ligninas isoladas;
- 3- o estudo da hidroximetilação das ligninas por análise térmica (TG e DSC) e espectroscopia no IV, a fim de se obter informações sobre a cinética da reação;
- 4- a utilização das ligninas obtidas como componentes de resinas do tipo fenol-formaldeído, aplicando-se um planejamento experimental multivariado (completo ou fracionário), para se definir os melhores parâmetros das formulações, tendo a viscosidade final da resina e os tempos intermediários de síntese (para a adição de NaOH) como respostas; e
- 5- a caracterização das resinas, pela determinação do tempo de gelificação, conteúdos de álcali e formaldeído livres, e dados de análise térmica por DSC.

### 3. Parte Experimental

#### 3.1 - Obtenção das Ligninas

As ligninas utilizadas neste trabalho foram obtidas pelos processos de polpação Acetosolv e Formacell a partir de duas matérias-primas de grande disponibilidade no Brasil: bagaço de cana e madeira de eucalipto.

O bagaço de cana (*Saccharum officinarum*), proveniente da região de Ribeirão Preto/SP, foi fornecido pela Ripasa Celulose e Papel já picado e após processo de desmedulamento por via úmida, tendo sido armazenado em recipiente plástico, para manter o teor de umidade constante e evitar a ação de fungos.

A madeira de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) foi fornecida pela Ripasa Celulose e Papel, livre de cascas e nós, picada em picador industrial de facas, selecionada em cavacos 1/4" (4-6 mm de espessura) e armazenada em recipiente plástico.

##### 3.1a - Polpação pelo Processo Acetosolv

A polpação do bagaço de cana e dos cavacos de eucalipto foi realizada em um reator de vidro equipado com condensador de refluxo e aquecido por banho de óleo mantido a  $(125 \pm 3)^\circ\text{C}$ . As condições de polpação otimizadas para o bagaço de cana foram [Benar 1992]: ácido acético 93%, 0,3% de HCl (em relação à massa de solvente), relação solvente/bagaço 10:1 m/m, refluxo a  $(110 \pm 1)^\circ\text{C}$  por 2 h. As condições para a polpação da madeira de eucalipto foram [Benar 1992]: ácido acético 93%, 0,3% de HCl (em relação à massa de solvente), relação solvente/madeira 7:1 m/m, refluxo a  $(110 \pm 1)^\circ\text{C}$  por 3 h.

Após o cozimento, a polpa foi removida do reator, filtrada em funil de Büchner com uma fina tela de náilon e lavada exaustivamente com ácido acético 85% a  $70-80^\circ\text{C}$ , até que o licor de lavagem não mais apresentasse coloração escura. Em seguida, a polpa foi lavada exaustivamente com água a  $80^\circ\text{C}$ , filtrada em funil de Büchner, seca sob vácuo e armazenada.

O licor com ácido acético foi concentrado em evaporador rotativo a  $(40\pm 2)^{\circ}\text{C}$  sob pressão reduzida, até que cerca de 90% do solvente fosse evaporado. O licor concentrado foi então gotejado em água a  $80^{\circ}\text{C}$  (quantidade correspondente a aproximadamente 20 vezes o volume do licor) sob agitação, para precipitação da lignina e dissolução de polioses e açúcares residuais.

A lignina precipitada foi filtrada em funil de placa porosa sob vácuo e lavada exaustivamente com água a  $60^{\circ}\text{C}$ , até que o pH da água de lavagem fosse neutro. A lignina foi seca em estufa a  $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$  por 3 dias, moída em moinho de bolas e peneirada em sistema vibratório. Foi selecionada a fração  $< 0,3$  mm, que foi novamente seca em estufa a  $(60\pm 2)^{\circ}\text{C}$  por 1 dia, resfriada e mantida em dessecador sob  $\text{P}_2\text{O}_5$  por mais 1 dia e armazenada em recipiente adequado para manter o teor de umidade constante.

As ligninas obtidas por este processo foram denominadas BAc, para a lignina obtida a partir do bagaço, e EAc, para a lignina obtida a partir da madeira de eucalipto.

### 3.1b - Polpação pelo Processo Formacell

O bagaço de cana e os cavacos de madeira de eucalipto foram polpados em uma autoclave cilíndrica de aço inoxidável, com sistema giratório de agitação e aquecimento externo com vapor d'água. As condições de polpação utilizadas para o bagaço de cana foram [Benar e Schuchardt 1995]: mistura ácido acético/ácido fórmico/água 75:10:15 m/m/m, relação solvente/bagaço 7:1 m/m, 2 h a  $(165\pm 2)^{\circ}\text{C}$ . As condições para a madeira de eucalipto foram [Benar e Schuchardt 1995]: mistura ácido acético/ácido fórmico/água 75:10:15 m/m/m, relação solvente/madeira 7:1 m/m, 2 h a  $(170\pm 2)^{\circ}\text{C}$ .

Após o cozimento, o tratamento do licor e o isolamento da lignina foram realizados pelo mesmo procedimento descrito no item 3.1a.

As ligninas obtidas por este processo foram denominadas BFo, para a lignina obtida a partir de bagaço, e EFo, para a lignina obtida a partir de madeira de eucalipto.

### 3.2 - Fracionamento das ligninas

Uma amostra de lignina foi pesada com precisão de 0,1 mg em um cartucho de celulose e seqüencialmente extraída em um extrator Soxhlet utilizando-se os seguintes solventes: diclorometano (fração F1), isopropanol (fração F2), etanol/água 9:1 v/v (fração F3) e 1,2-dicloroetano/etanol 2:1 v/v (fração F4). O tempo de cada etapa de extração foi determinado pela ausência de coloração do solvente. Cada fração insolúvel, contida no cartucho de celulose, foi lentamente seca a vácuo antes da etapa seguinte da extração.

Em cada fração extraída, a lignina foi isolada pela evaporação total do solvente em um evaporador rotativo sob pressão reduzida, seguida de secagem em dessecador sob  $P_2O_5$  e a vácuo. A fração foi então pesada e a massa determinada em relação à massa inicial de lignina. Para as ligninas que apresentaram resíduo sólido após a seqüência de extrações, este foi igualmente seco e pesado.

### 3.3 - Acetilação das ligninas

A acetilação da lignina foi necessária para aumentar sua solubilidade e permitir uma melhor caracterização de acordo com métodos descritos no item 3.4.

Uma amostra de cerca de 200 mg de lignina, seca em dessecador sob  $P_2O_5$ , e 2 mL de uma mistura anidrido acético/piridina (1:1 v/v) foram transferidos para um tubo de ensaio provido de tampa, que foi hermeticamente fechado. A mistura foi agitada manualmente e depois deixada em estufa a  $(50 \pm 2)^\circ C$  por 24 h. Em seguida, o tubo foi resfriado e a mistura foi gotejada sob agitação em 100 mL de água destilada a  $5^\circ C$ . O tubo foi lavado com 1 mL de acetona destilada e seu conteúdo transferido para a suspensão aquosa, que foi então filtrada em funil de placa porosa sob vácuo. O sólido (lignina acetilada) foi exaustivamente lavado com água até completa remoção da piridina, deixado secar sob vácuo e armazenado em dessecador sob  $P_2O_5$ . Para confirmar a acetilação quantitativa da lignina, necessária para garantir a exatidão das análises, foi obtido o espectro na região do infravermelho das ligninas acetiladas, de acordo com o procedimento descrito no item 3.4.5a, verificando-se o desaparecimento da banda correspondente ao estiramento de ligações O-H (região de  $3200 \text{ cm}^{-1}$ ).

## **3.4 - Caracterização das ligninas**

### **3.4.1 - Análise Elementar**

A amostra de lignina foi seca em uma pistola de vácuo com aquecimento a  $(76\pm 2)^\circ\text{C}$  por 24 h. Os teores de C, H e N foram determinados em um analisador Heraeus CHN-O Rapid. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. A análise foi feita em duplicata.

### **3.4.2 - Análise Imediata**

#### **3.4.2a - Teor de umidade**

Uma amostra de 1 g de lignina foi pesada com precisão de 0,1 mg em um pesa-filtro previamente tarado e mantida em estufa a  $(110\pm 5)^\circ\text{C}$  até massa constante. A análise foi feita em triplicata.

#### **3.4.2b - Teor de cinzas**

Uma amostra de 1 g de lignina foi pesada com precisão de 0,1 mg em um cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado. A amostra foi queimada em bico de Bunsen e então calcinada em mufla a  $(600\pm 10)^\circ\text{C}$  por 1 h. Após resfriamento em dessecador sob pentóxido de fósforo, o resíduo foi pesado com precisão de 0,1 mg. A análise foi feita em duplicata.

#### **3.4.2c - Teor de lignina Klason [TAPPI T 13m-54]**

Uma amostra de 0,3 g de lignina foi pesada com precisão de 0,1 mg em um tubo de ensaio provido de tampa, ao qual adicionou-se 10,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72%. A mistura foi mantida por 2 h em um banho de água a  $(30\pm 1)^\circ\text{C}$ , com agitação manual vigorosa a intervalos regulares. Adicionou-se 50 mL de água e o tubo, hermeticamente fechado, foi mantido em estufa a  $(120\pm 5)^\circ\text{C}$  por 1 h. Após resfriamento, a suspensão foi filtrada sob vácuo em funil de placa porosa previamente tarado. O resíduo insolúvel (lignina Klason) foi lavado com 100 mL de água a  $60^\circ\text{C}$ , seco em estufa a  $(105\pm 5)^\circ\text{C}$  e pesado com precisão de 0,1 mg. A determinação foi feita em duplicata.

Uma alíquota de 5,0 mL do filtrado (licor hidrolisado) foi diluída a 100,0 mL em um balão volumétrico. O espectro na região do UV (entre 200 e 350 nm) dessa solução foi obtido em um espectrofotômetro HP 8452A, utilizando-se uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,024 mol.L<sup>-1</sup> como referência. O teor de lignina solúvel em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% foi obtido a partir das absorbâncias da solução a 215 nm e 280 nm, através da equação 1 [Goldschmidt 1971].

$$C_{\text{lig}} = \frac{4,53 A_{215} - A_{280}}{299,1} \quad (\text{eq 1})$$

onde: C<sub>lig</sub> = concentração de lignina na solução diluída (em g.L<sup>-1</sup>)

A<sub>215</sub> = valor da absorbância a 215 nm

A<sub>280</sub> = valor da absorbância a 280 nm.

A equação foi obtida da resolução simultânea das equações 2 e 3 [Goldschmidt 1971].

$$A_{215} = 0,15 C_d + 70 C_{\text{lig}} \quad (\text{eq. 2})$$

$$A_{280} = 0,68 C_d + 18 C_{\text{lig}} \quad (\text{eq. 3})$$

onde: 0,15 e 0,68 são as absortividades dos produtos de degradação dos carboidratos a 215 nm e 280 nm, respectivamente;

70 e 18 são as absortividades da lignina a 215 nm e 280 nm, respectivamente;

C<sub>d</sub> é a concentração dos produtos de degradação dos carboidratos (em g.L<sup>-1</sup>);

#### 3.4.2d - Teor de carboidratos por CLAE

Uma amostra de 0,3 g de lignina, pesada com precisão de 0,1 mg, foi tratada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% como descrito no item 3.4.2c. Após a adição de água, a suspensão foi mantida em autoclave a (121±1)°C por 1 h a 1,05 bar. Depois da descompressão, resfriamento e filtração da suspensão, o hidrolisado foi diluído a 100,0 mL em balão volumétrico. Uma alíquota do hidrolisado diluído foi extraída em um cartucho de extração sólida Sep-Pak C18 (para remoção de possíveis resíduos sólidos e de compostos aromáticos) e injetada (20 µL) em um cromatógrafo Shimadzu LC-10AD,

equipado com coluna de troca iônica Aminex HPX-87H (30 cm de comprimento e diâmetro interno de 7,8 mm), a 45°C, utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005 mol.L<sup>-1</sup> com um fluxo de 0,6 mL.min<sup>-1</sup> como eluente e detector de índice de refração RID 6A. Uma mistura padronizada de carboidratos e ácido acético foi utilizada para quantificação dos produtos da hidrólise. A determinação foi feita em duplicata.

### 3.4.3 - Determinação da distribuição de massa molar

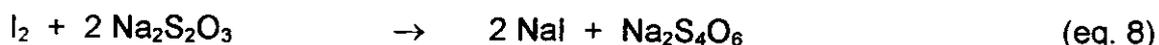
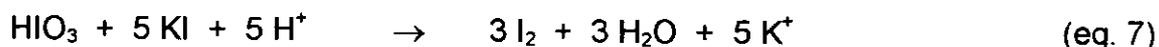
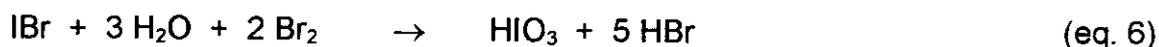
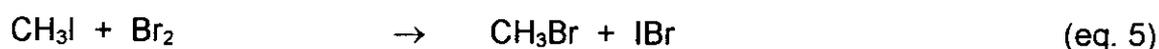
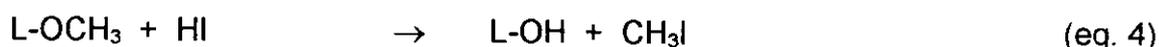
Uma amostra de cerca de 2 mg de lignina ou de lignina acetilada foi dissolvida em 2 mL de THF e analisada por cromatografia de exclusão por tamanho em um equipamento montado no Instituto de Química da Madeira da BFH (Hamburgo/Alemanha). Foi utilizada uma série de 5 colunas Microgel-Chrompack (25 cm de comprimento e diâmetro interno de 5 mm), com poros de 10<sup>5</sup> Å, 10<sup>4</sup> Å, 10<sup>3</sup> Å, 10<sup>2</sup> Å e 50 Å, mantidas em banho de água a (40±1)°C. O volume injetado foi de 20 µL e como eluente utilizou-se THF a uma vazão de 1 mL/min. O detector espectrofotométrico de UV de comprimento de onda variável foi fixado em 254 nm. Os padrões para calibração dos tempos de retenção das colunas foram poliestireno com os seguintes valores nominais de massas molares médias em peso ( $\bar{M}_w$ ): 1,1x10<sup>6</sup>, 7,7x10<sup>5</sup>, 2,75x10<sup>5</sup>, 1,28x10<sup>5</sup>, 5,0x10<sup>4</sup>, 3,6x10<sup>4</sup>, 1,9x10<sup>4</sup>, 9,0x10<sup>3</sup>, 3,6x10<sup>3</sup> e 2,1x10<sup>3</sup>, e antraceno, cuja massa molar é 178. As curvas de distribuição de massa molar foram integradas para determinação da massa molar média em número ( $\bar{M}_n$ ) e polidispersidade ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ). O limite de exclusão nas colunas utilizadas é de 21,38 min e o tempo de eluição total de 39,50 min.

### 3.4.4 - Análise química

#### 3.4.4a - Teor de metoxila [Vieböck e Schwappach 1930]

Uma amostra de 25-30 mg de lignina pesada com precisão de 0,01 mg foi adicionada a uma mistura reacional contendo cerca de 0,5 g de fósforo vermelho, alguns cristais de fenol, 1 mL de anidrido acético e 10 mL de ácido iodídrico, previamente preparada. Ao balão de 2 bocas contendo a mistura reacional foi conectado um fluxo contínuo de N<sub>2</sub> (10 mL/min) e um condensador reto, cuja extremidade superior foi ligada a um frasco de lavagem contendo 10 mL de uma

solução a 15% de bromo e 10% de acetato de sódio em ácido acético (figura 16). O balão foi aquecido a  $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$  por 45 min. A reação (equação 4) libera  $\text{CH}_3\text{I}$ , que reage com os componentes da solução do frasco de lavagem, de acordo com as equações 5 e 6. O frasco borbulhador contendo solução de amido a 1% (conectado entre o condensador e o frasco de lavagem) teve a finalidade de detectar a possível decomposição do  $\text{CH}_3\text{I}$  a  $\text{I}_2$ . O frasco de lavagem foi então retirado do sistema e seu conteúdo transferido quantitativamente para um erlenmeyer, ao qual adicionaram-se, sob agitação, 25 mL de água, 1 g de acetato de sódio, 2,5 mL de ácido fórmico (até descoloração da solução) e 1 g de KI (equação 7). Após 5 min mantida em repouso no escuro, a mistura foi titulada com uma solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , previamente padronizada, usando solução de amido a 1% como indicador (equação 8). A determinação foi feita em duplicata.



onde L representa a macromolécula de lignina.

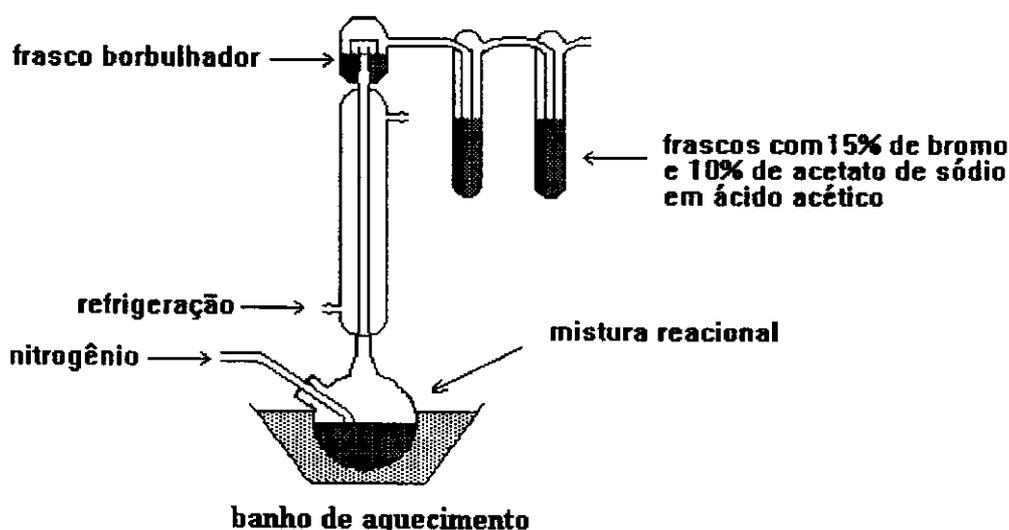


Figura 16: Aparelhagem para reação de determinação de grupos  $-\text{OCH}_3$  nas ligninas

Da relação estequiométrica das equações 4 a 8, tem-se que:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 n(\text{I}_2) = 6 n(\text{CH}_3\text{I}) = 6 n(\text{OCH}_3) \quad (\text{eq. 9})$$

Substituindo-se o primeiro membro pelos dados da titulação e o último pela massa e massa molar do grupo metoxila, obtém-se a equação 10:

$$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 0,5 \times \text{fator de padronização} = 6 m(\text{OCH}_3)/31,04 \quad (\text{eq. 10})$$

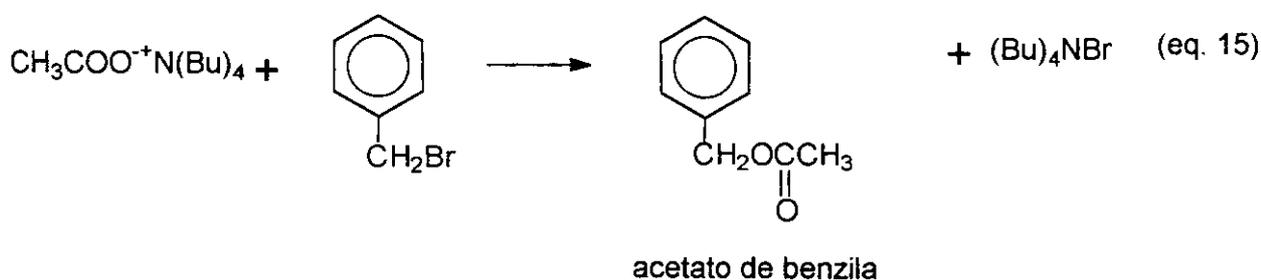
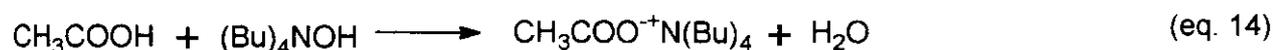
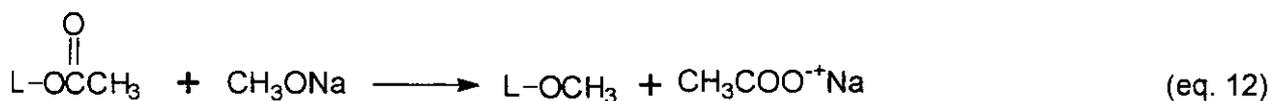
Tomando-se a massa de grupos metoxila como um percentual da massa inicial da amostra de lignina, obtém-se a equação 11:

$$\% \text{OCH}_3 = \frac{m(\text{OCH}_3)}{m(\text{amostra})} \times 100 \quad (\text{eq. 11})$$

#### 3.4.4b - Teor de grupos acetila [Månsson 1983]

Uma amostra de 10 mg de lignina pesada com precisão de 0,01 mg foi dissolvida em 0,5 mL de dioxano. Adicionou-se 0,5 mL de uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de metóxido de sódio em metanol, deixou-se o balão 5 min em banho de ultra-som e, em seguida, em repouso por 5 h (equação 12). Em seguida, à mistura reacional foram adicionados 2 mL de água e 600 µL de uma solução aquosa 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de ácido butírico (padrão interno, previamente padronizado). A mistura foi deixada por mais 5 min em banho de ultra-som e em repouso por 12 h. Adicionou-se 1,5 g de uma resina de troca iônica (Dowex 50, WX2 de 50-100 mesh, lavada previamente com uma mistura dioxano/metanol/água 1:1:4 v/v/v), sob agitação, e deixou-se em repouso por 1 h (equação 13). A mistura foi filtrada em funil de placa porosa e a resina lavada com 20 mL de metanol. O filtrado foi alcalinizado (pH > 8) com uma solução 0,03 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de tetrabutilamônio em metanol (equação 14). O solvente foi evaporado em evaporador rotativo sob pressão reduzida e o resíduo redissolvido em 5,0 mL de acetona destilada. Adicionaram-se 40 µL de brometo de benzila e deixou-se a mistura em repouso por 2 h para decantação do precipitado formado (equação 15). O sobrenadante foi analisado por cromatografia a gás em um cromatógrafo CHROMPACK CP9000, em coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária ligada DB5 - 5% de poli(fenilsiloxano) e 95% de poli(dimetilsiloxano) (dimensões 30 m x 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 µm) a

130°C (isotérmica), hélio como gás de arraste (fluxo de 30 mL/min), injetor a 260°C e detector por ionização em chama a 280°C.



onde L representa a macromolécula de lignina.

O ácido butírico (padrão interno) passa pelas mesmas reações apresentadas nas equações 14 e 15, gerando o butirato de benzila. A quantificação foi feita pela integração dos picos correspondentes ao acetato e ao butirato de benzila no cromatograma, cuja determinação dos tempos de retenção e fatores de resposta foi feita com soluções padronizadas de ácido acético e de ácido butírico em acetona. O teor de grupos acetila foi determinado pela equação 16.

$$\% \text{OAc}_{\text{tot}} = \frac{\text{quantidade acetato} \times \text{Mm}_{(\text{acetato})} \times 600}{1000 \times m} \times 100 \quad (\text{eq. 16})$$

onde: %OAc<sub>tot</sub> = porcentagem de grupos acetato em massa

quantidade acetato = quantidade determinada cromatograficamente

Mm<sub>(acetato)</sub> = massa molar do grupo acetato

m = massa da amostra, em mg.

### 3.4.4c - Teor de grupos OH totais [Månsson 1983]

Os grupos hidroxila totais foram determinados pelo mesmo procedimento descrito no item 3.4.4b, utilizando-se, no entanto, amostras de lignina acetilada segundo o procedimento do item 3.3. O teor de grupos hidroxila foi determinado pela equação 17.

$$\% \text{OH}_{\text{tot}} = \frac{\% \text{OAc}_{\text{tot}} \times \text{Mm}(\text{OH})/\text{Mm}(\text{OAc})}{(100 - \% \text{OAc}_{\text{tot}}) + (\% \text{OAc}_{\text{tot}} \times \text{Mm}(\text{OH})/\text{Mm}(\text{OAc}))} \times 100 \quad (\text{eq 17})$$

onde:  $\% \text{OH}_{\text{tot}}$  = porcentagem de grupos hidroxila totais em massa

$\text{Mm}(\text{OH})$  = massa molar do grupo hidroxila

$\text{Mm}(\text{OAc})$  = massa molar do grupo acetato.

### 3.4.4d - Teor de grupos OH fenólicos pelo método de aminólise seletiva [Månsson 1983]

Uma amostra de 25 mg de lignina quantitativamente acetilada (de acordo com item 3.3), pesada com precisão de 0,01 mg, foi dissolvida com 0,5 mL de dioxano. Adicionou-se 0,5 mL de pirrolidina, contendo uma quantidade conhecida do padrão interno 1-propionilpirrolidina. O momento da adição foi considerado o tempo zero da reação de aminólise (figura 17). Amostras da mistura reacional foram coletadas a cada 10 min de reação e injetadas diretamente em um cromatógrafo a gás CHROMPACK CP9000, em coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária ligada DB5 - 5% de poli(fenilsiloxano) e 95% de poli(dimetilsiloxano) (dimensões 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme) a 180°C (isotérmica), utilizando-se hélio como gás de arraste (fluxo de 30 mL/min), injetor a 260°C e detector por ionização em chama a 260°C. Os tempos de retenção e fatores de resposta de cada composto quantificado (figura 18) foram determinados com soluções previamente preparadas de 1-acetilpirrolidina e 1-propionilpirrolidina. O teor de OH fenólico foi obtido pela extrapolação da curva cinética da produção de 1-acetilpirrolidina ao tempo zero.

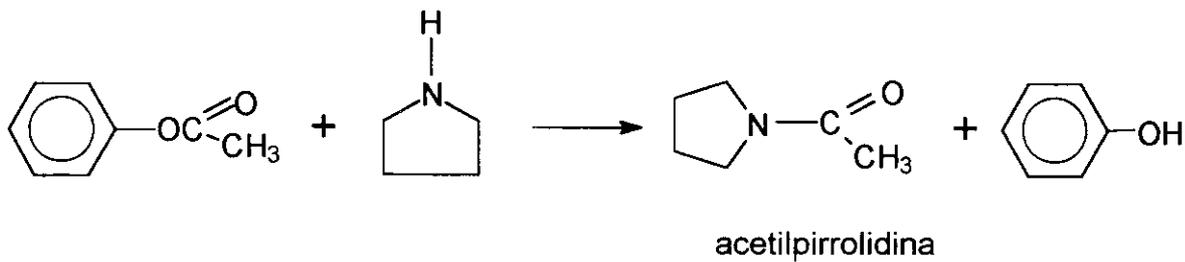


Figura 17: Reação de aminólise dos grupos acetil fenólicos

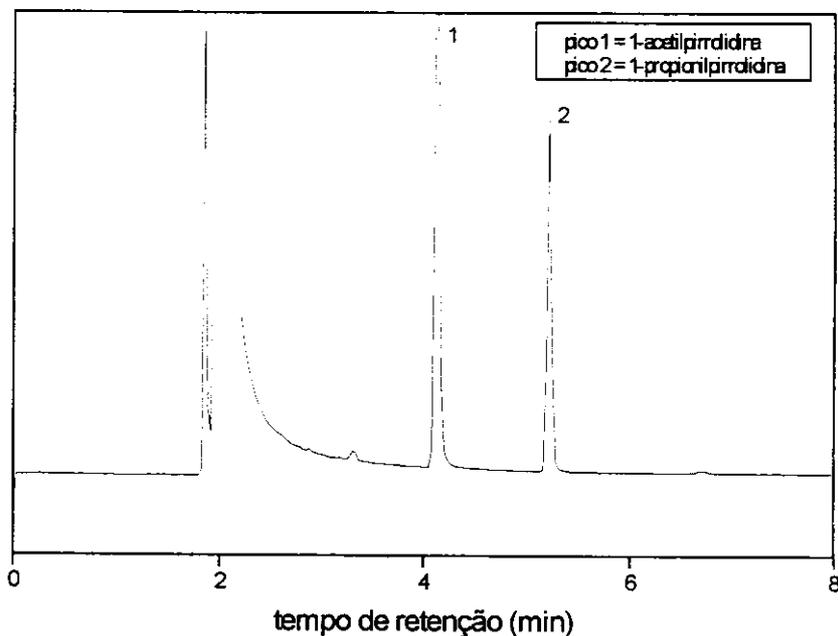


Figura 18: Cromatograma obtido para a reação de aminólise da lignina EAc acetilada.

### 3.4.4e - Teor de grupos OH fenólicos por espectroscopia no UV [Wexler 1964]

Duas amostras de 10 mg de lignina, pesadas com precisão de 0,1 mg, foram dissolvidas com 25 mL de dioxano em balões volumétricos de 100,0 mL. Uma das amostras teve o pH ajustado a 1, utilizando-se uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl, e a outra amostra teve o pH ajustado a 13, utilizando-se uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de KOH. O volume das duas amostras foi completado com uma mistura dioxano/água 1:1 (v/v), O espectro na região de 190 a 400 nm foi varrido em um espectrofotômetro HP 8452A, utilizando-se a solução a pH 1 como referência e a solução a pH 13 como amostra. O

teor de OH fenólico foi obtido pela absorvância diferencial do pico máximo a 250-260 nm (figura 19), através da equação 18.

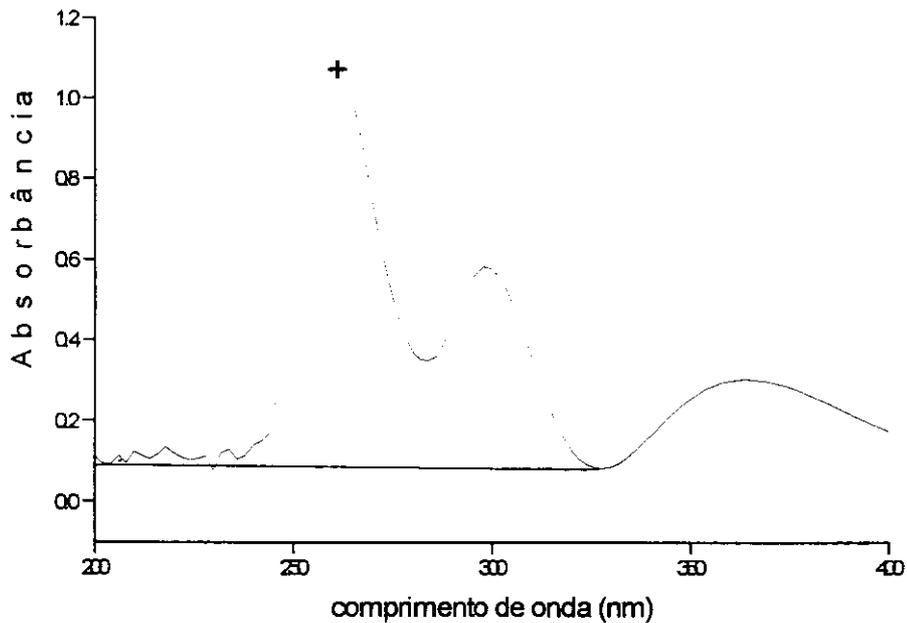


Figura 19: Espectro UV diferencial da lignina EAc

$$\% \text{OH}_{\text{fen}} = \frac{\Delta \text{Abs}_{250\text{nm}} \times 0,192}{C_{\text{lig}}} \quad (\text{eq 18})$$

onde:  $\% \text{OH}_{\text{fen}}$  = porcentagem de grupos hidroxila fenólicos

$\Delta \text{Abs}$  = absorvância máxima da solução na região entre 250 e 260 nm, subtraída da absorvância da linha base do espectro no mesmo comprimento de onda

0,192 = absorvância relacionada aos grupos OH fenólicos em 250 nm, em  $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$C_{\text{lig}}$  = concentração da solução de lignina, em  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

### 3.4.5 - Análise espectroscópica

#### 3.4.5a - Espectroscopia no IV

Pastilhas contendo 1-2 mg de lignina e cerca de 350 mg de KBr de grau espectroscópico foram analisadas em um espectrômetro BIO-RAD FTS 40 com transformada de Fourier. Os espectros foram normalizados tomando-se a banda na região entre  $1505\text{ cm}^{-1}$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde às vibrações de anéis aromáticos, e fazendo sua absorvância igual a 1.

#### 3.4.5b - Espectroscopia de RMN $^{13}\text{C}$

Uma amostra de 1 g de lignina sólida foi analisada em um espectrômetro Bruker AC300/P a 75,47 MHz utilizando-se a técnica CP MAS. As condições usadas foram: largura de pulso de  $90^\circ$ , tempo de aquisição entre 0,13 e 0,18 s, intervalo dos pulsos entre 3 e 4 s e número de varreduras de aproximadamente 2000.

#### 3.4.5c - Espectroscopia de RMN $^1\text{H}$

Soluções das ligninas acetiladas foram preparadas em  $\text{CDCl}_3$  ou em  $\text{DMSO-d}_6$  a uma concentração de  $40\text{-}50\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  e contendo 1% de TMS (referência). Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram obtidos em um espectrômetro Gemini 2000 (300 MHz) e integrados para determinação das áreas dos sinais.

### 3.4.6 - Análise Termogravimétrica

Uma amostra de 10 mg de lignina, pesada com precisão de 0,01 mg, foi analisada em um aparelho TGA DuPont 951 de  $20^\circ\text{C}$  a  $950^\circ\text{C}$ , com velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e sob fluxo de argônio de  $100\text{ mL}/\text{min}$ . As porcentagens de perda de massa foram obtidas em um integrador DuPont 9900.

### 3.4.7 - Pirólise Analítica

Uma amostra de  $100\text{ }\mu\text{g}$  de lignina pesada com precisão de  $1\text{ }\mu\text{g}$  foi acondicionada em uma barquinha de quartzo envolvida por uma resistência elétrica helicoidal de platina e pirolisada a  $450^\circ\text{C}$  por 10 s. Os produtos foram imediatamente arrastados por um fluxo de hélio ( $30\text{ mL}/\text{min}$ ) e analisados por cromatografia a gás em

um cromatógrafo CHROMPACK 438A equipado com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária ligada DB1701 - 50% de poli(fenilsiloxano) e 50% de poli(dimetilsiloxano) (dimensões 60 m x 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 µm). A temperatura da coluna foi de 45°C por 4 min e, então, elevada até 280°C com velocidade de 3°C/min, na qual foi mantida por 15 min. O injetor foi mantido a 250°C e o detector por ionização em chama a 280°C. A determinação foi feita em duplicata.

A identificação dos produtos da pirólise foi feita pela comparação com os picos de programas identificados por espectrometria de massa e descritos na literatura [Meier e Faix 1992].

### **3.5 - Hidroximetilação das ligninas**

A uma amostra de aproximadamente 100 mg de lignina (ou fenol) adicionou-se NaOH (solução a 50%) e formaldeído (solução a 37%), com uma razão molar lignina (ou fenol)/HCHO/NaOH de 1/2,4/1 (para a lignina, foi considerada a massa correspondente à unidade C<sub>9</sub>) e um conteúdo de sólidos de 15%. A mistura foi mantida em banho de água a (40±2)°C. Após 2 min, uma amostra de 30-40 mg, pesada com precisão de 0,01 mg, foi retirada da mistura reacional e analisada por calorimetria diferencial de varredura (DSC), de acordo com o procedimento descrito no item 3.7.5.

Em seguida, amostras foram coletadas da mistura reacional a intervalos de 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 5 h, 6 h e 8 h de reação. As amostras foram gotejadas em água a 10°C e acidificadas a pH 2 com uma solução 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de HCl. As suspensões foram filtradas em funil de placa porosa. Os sólidos obtidos (ligninas hidroximetiladas) foram secos ao ar e em dessecador a vácuo sob P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. As ligninas hidroximetiladas foram analisadas por espectroscopia no IV, de acordo com o procedimento descrito no item 3.4.5a.

## 3.6 - Preparação das resinas

### 3.6.1 - Resina fenol-formaldeído

Uma resina fenol-formaldeído sem adição de lignina foi preparada como padrão, baseada em procedimento descrito na literatura [Muller e col. 1984b], com uma razão HCHO/fenol/NaOH de 2,2/1/1 e conteúdo de sólidos de 44,8%. O NaOH foi adicionado em três parcelas, sendo a primeira correspondente a 57,5% do NaOH total e adicionada no início da síntese, a segunda correspondente a 24,5% e adicionada no tempo  $t'$  e a terceira correspondente a 18,0% e adicionada no tempo  $t''$ .

Em um balão de 3 bocas adicionou-se, sob agitação, HCHO (como solução 37%), H<sub>2</sub>O, NaOH (primeira parcela, como solução 50%) e, cuidadosamente, fenol (contendo 10% de água). Ao balão conectou-se um condensador de refluxo, um termômetro e um agitador mecânico. A mistura reacional foi mantida a  $(85 \pm 2)^\circ\text{C}$  utilizando-se um banho de água. A síntese foi interrompida a cada 20 ou 30 min e a mistura resfriada a  $25^\circ\text{C}$  em banho de gelo e sob agitação, a fim de se medir a viscosidade da resina, de acordo com o procedimento descrito no item 3.7.1. A síntese continuou até que a viscosidade atingisse valores da ordem de  $10^3$  cP (tempo  $t'$ ). Adicionou-se, então, a segunda parcela de NaOH (como solução 50%) e a temperatura de síntese foi mantida a  $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  até que a viscosidade novamente atingisse valores de  $10^3$  cP (tempo  $t''$ ), adicionando-se a terceira parcela de NaOH (como solução 50%) e mantendo-se a mistura a  $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$  por mais 30 min, quando a síntese foi encerrada.

### 3.6.2 - Resina lignina-fenol-formaldeído

As resinas preparadas com uma substituição parcial da massa de fenol por lignina foram formuladas inicialmente variando-se apenas a razão molar lignina/fenol a 1/3, 1/2 e 1/1, e mantendo-se constantes as razões HCHO/fenólicos (2,2/1), NaOH/fenólicos (1/1) e o conteúdo de sólidos (44,8%). Posteriormente, utilizou-se um método multivariado [Barros Neto e col. 1995], através de um planejamento experimental completo  $2^4$  ou planejamentos experimentais fracionários  $2^{4-1}$  ou  $2^{3-1}$ , de acordo com a quantidade disponível de cada lignina. Os seguintes níveis foram

utilizados para cada variável da formulação: razão molar lignina/fenol a 2/3 e 1/1; razão HCHO/fenólicos a 1,5/1 e 2,2/1; razão NaOH/fenólicos a 0,7/1 e 1/1 e conteúdo de sólidos de 38,0% e 44,8%.

O procedimento de síntese das resinas lignina-fenol-formaldeído foi similar ao descrito no item 3.6.1, com exceção da ordem de adição dos componentes. Neste caso, a massa de lignina foi pesada no balão de 3 bocas, ao qual adicionou-se a H<sub>2</sub>O e a primeira parcela de NaOH (como solução 50%), para dissolução da lignina. Em seguida, adicionou-se o HCHO (como solução 37%) e, cuidadosamente, o fenol (contendo 10% de água). As temperaturas em cada etapa da síntese foram as mesmas descritas no item 3.6.1 e a viscosidade foi medida de acordo com o procedimento descrito no item 3.7.1.

### 3.7 - Caracterização das resinas

#### 3.7.1 - Viscosidade

Para as medidas de viscosidade foram utilizados reômetros HAAKE modelo RV12 ou MLW modelo 2.1, ambos equipados com cilindros coaxiais (sistema de Searle) modelo MV DIN e banho termostatizado a (25,0±0,2)°C. A viscosidade aparente ( $\eta$ ) foi determinada por:

$$\eta = \tau_r / D_r \quad (\text{eq 19})$$

e

$$\tau_r = z \cdot \alpha \quad (\text{eq 20})$$

onde:  $\eta$  = viscosidade aparente da resina, em mPa.s (cP)

$\tau_r$  = tensão de cisalhamento, em 10<sup>-1</sup> Pa

$z$  = constante do sistema de cilindros, em 10<sup>-1</sup> Pa/unidade da escala

$\alpha$  = valor da medida experimental, em unidade da escala do reômetro

$D_r$  = gradiente de cisalhamento, em s<sup>-1</sup> (valores tabelados para o sistema de cilindros)

### 3.7.2 - Tempo de gelificação [DIN 16 916-02-D]:

Uma amostra de 7 g de resina foi pesada em um tubo de ensaio de 20 mL de capacidade. Foi utilizado um aparelho GELNORM-DIACHEMA equipado com uma mola de alumínio ligada a um suporte (que executa movimentos verticais), bloco de aquecimento e controladores automáticos de temperatura e tempo. O tempo de gelificação foi determinado a 90°C, no instante em que o movimento da mola cessa, devido à cura que torna a resina termofixa.

### 3.7.3 - Teor de álcali livre [DIN 16 916-02-G]:

Uma amostra de 2 g de resina pesada com precisão de 0,1 mg foi dissolvida em 10 mL de água. Adicionaram-se 20 mL de uma mistura isopropanol/água 3:1 sob agitação e titulou-se com solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, previamente padronizada, utilizando um potenciômetro equipado com eletrodo de vidro. A determinação foi feita em duplicata.

A porcentagem de álcali na resina foi calculada pela equação 21.

$$\%NaOH = \frac{a \cdot 0,008}{b} \times 100 \quad (\text{eq 21})$$

onde: a = volume de titulante consumido (mL)

b = massa de resina (g)

### 3.7.4 - Teor de formaldeído livre [DIN 16 916-02]:

Uma amostra de 5 g de resina pesada com precisão de 0,01 g foi diluída com 100 mL de água e colocada em um balão de 2 bocas, ao qual conectou-se uma entrada para fluxo de vapor d'água e um condensador de destilação. O balão foi aquecido e o fluxo de vapor mantido até que o volume de líquido condensado chegasse a aproximadamente 1 L. O condensado foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume completado com água. A uma alíquota de 100,0 mL do condensado adicionou-se 25,0 mL de uma solução de sulfito de sódio 1 mol.L<sup>-1</sup> sob agitação. A mistura foi titulada com uma solução de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, previamente

padronizada, utilizando um potenciômetro equipado com eletrodo de vidro. A determinação foi feita em duplicata.

A porcentagem de formaldeído livre na resina foi calculada pela equação 22.

$$\% \text{ HCHO} = \frac{a \cdot M}{Mm \cdot b} \quad (\text{eq 22})$$

onde: a = volume de HCl consumido (L)

M = molaridade do HCl ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Mm = massa molar do HCHO ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

b = massa de resina (g)

### 3.7.5 - Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC):

Uma amostra de 10-30 mg da mistura reacional para hidroximetilação da lignina (item 3.5) ou da resina (item 3.6) foi pesada com precisão de 0,01 mg em uma panelinha de aço inoxidável Mettler de 120  $\mu\text{L}$  de capacidade, a qual foi hermeticamente fechada. A análise foi realizada em um calorímetro Mettler DSC 20 com processador TC10A ou em um calorímetro DuPont 910 com processador TA2000. A faixa de temperatura da análise dinâmica variou de 0 a 250°C com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min ou 10°C/min, dependendo da amostra. Uma panelinha vazia foi utilizada como referência e a calibração do aparelho foi feita com índio metálico.

## 4 - Resultados e discussão

### 4.1 - Isolamento e caracterização das ligninas

A madeira de eucalipto (*Eucalyptus grandis*) e o bagaço de cana (*Saccharum officinarum*), utilizados para a obtenção das ligninas pelos processos de polpação Acetosolv e Formacell, foram selecionados a partir de uma mesma fonte, com o intuito de se minimizar interferências devido à heterogeneidade típica dos materiais lignocelulósicos, decorrentes de características de solo e de clima, época de plantio, idade do vegetal no momento do corte e condições de armazenagem, entre outros. Os cavacos de madeira de eucalipto utilizados para a polpação eram livres de casca e nós e selecionados em uma faixa de 4 a 6 mm de espessura, que corresponde a uma dimensão adequada para os processos de penetração e difusão do licor na direção perpendicular à das fibras celulósicas [Assumpção e col. 1988]. O bagaço de cana passou por um processo prévio de desmedulamento por via úmida, no qual se separam as células do cerne (parênquima), que possuem teor mais elevado de cinzas e menor teor de celulose do que as células formadoras de fibras [Paturau 1969]. O teor de lignina é praticamente o mesmo nos dois tipos de células [Paturau 1969].

A polpação da madeira de eucalipto e do bagaço de cana foi realizada por dois processos organosolv distintos: Acetosolv e Formacell. Ambos os processos utilizam uma mistura ácido orgânico/água como meio para dissolução da lignina. No entanto, enquanto o processo Acetosolv utiliza quantidades catalíticas de HCl para promover a fragmentação da lignina original, o processo Formacell utiliza um sistema pressurizado e temperaturas mais altas. Quantitativamente, a recuperação das ligninas EAc e EFo, a partir dos respectivos licores de polpação, correspondeu a aproximadamente 80% da lignina total presente na madeira de eucalipto. A recuperação de BAc e BFo correspondeu a aproximadamente 90% da lignina total presente no bagaço de cana.

As ligninas EAc, EFo, BAc e BFo foram inicialmente caracterizadas por procedimentos de análise imediata, cujos resultados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Análise Imediata das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

Teores de:	EAc	EFo	BAc	BFo
umidade (%)	1,3±0,2	1,3±0,2	0,8±0,2	1,3±0,2
cinzas (%)	0,6±0,1	0,8±0,1	0,6±0,1	1,0±0,1
lignina Klason (%)	90,9±0,5	95,6±0,5	91,5±0,5	94,3±0,5
lignina solúvel (%)	0,6±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1	0,5±0,1
carboidratos residuais (%)				
por diferença	7,9	3,1	7,4	4,2
por CLAE	0,11±0,01	< 0,01	0,03±0,01	< 0,01

Os teores de umidade determinados para as ligninas apresentam valores aceitáveis para evitar a ação de microorganismos durante o período de armazenamento à temperatura ambiente. Os teores de cinzas determinados nas ligninas EAc, EFo, BAc e BFo são relativamente baixos se comparados aos de ligninas técnicas obtidas pelos processos convencionais de polpação (kraft, sulfito e soda). Isso ocorre porque nos processos convencionais, assim como em processos alcalinos alternativos como o Organocell [Lindner e Wegener 1988], são utilizadas altas concentrações de álcali, que precipitam junto com a lignina a partir do licor de polpação, enquanto nos licores dos processos Acetosolv e Formacell os compostos inorgânicos estão praticamente ausentes (< 0,1 %).

Devido à pequena quantidade de cinzas, as ligninas Acetosolv e Formacell apresentam alto grau de pureza, como pode ser observado pelos teores de lignina Klason determinados para EAc, EFo, BAc e BFo. Além das cinzas, as ligninas contêm carboidratos residuais, os quais são degradados e solubilizados no licor de polpação e co-precipitam na etapa de separação da lignina. O conteúdo de lignina Klason em EFo e BFo é superior ao das ligninas EAc e BAc, indicando maior pureza das ligninas Formacell, ou seja, menor co-precipitação de carboidratos. Esse resultado pode ser explicado pelo favorecimento da hidrólise de carboidratos no processo Acetosolv, devido à presença de um ácido forte como catalisador. No entanto, a determinação do teor de carboidratos por CLAE mostrou um baixo conteúdo de carboidratos para todas as ligninas. Os valores para EFo e BFo ficam abaixo do limite de detecção do método de análise.

O balanço de massa para as ligninas não fecha em 100%, ficando em aproximadamente 92% para EAc e BAc e 96% para Efo e Bfo. Os resultados de lignina Klason, teor de carboidratos por CLAE e balanço de massa, indicam que as diferenças podem ser explicadas pela acetilação das ligninas. Os grupos acetato são hidrolisados pelo ácido sulfúrico nos métodos de análise imediata e não são detectados.

A pirólise analítica acoplada à cromatografia gasosa (PA-CG) é um método rápido e eficiente para análise de materiais lignocelulósicos [Meier e Faix 1992] e foi utilizado para a determinação das proporções de unidades estruturais **H**, **G** e **S** nas ligninas EAc, Efo, BAc e Bfo. As unidades **H** são determinadas como derivados fenólicos não metoxilados, as unidades **G** como derivados do guaiacol e as unidades **S** como derivados do siringol. Os pirogramas obtidos são mostrados na figura 20 e os picos identificados em cada pirograma são apresentados na tabela 2.

A partir da identificação dos picos e quantificação das respectivas áreas foram obtidas as proporções de unidades estruturais **H**, **G** e **S** das ligninas, que são apresentadas na tabela 3. Segundo alguns autores, a resposta no detector de ionização em chama para as unidades do tipo **S** é maior em relação às respostas das unidades **H** e **G**. Isso acarreta uma área proporcionalmente maior para os picos dos compostos derivados de **S**, em comparação com as áreas dos picos dos compostos derivados de **H** e **G**. Na literatura, um fator de correção de 0,5 foi proposto para ligninas provenientes da cortiça [Marques e col 1994]. No entanto, um fator de 0,6 pode ser proposto para as ligninas organosolv.

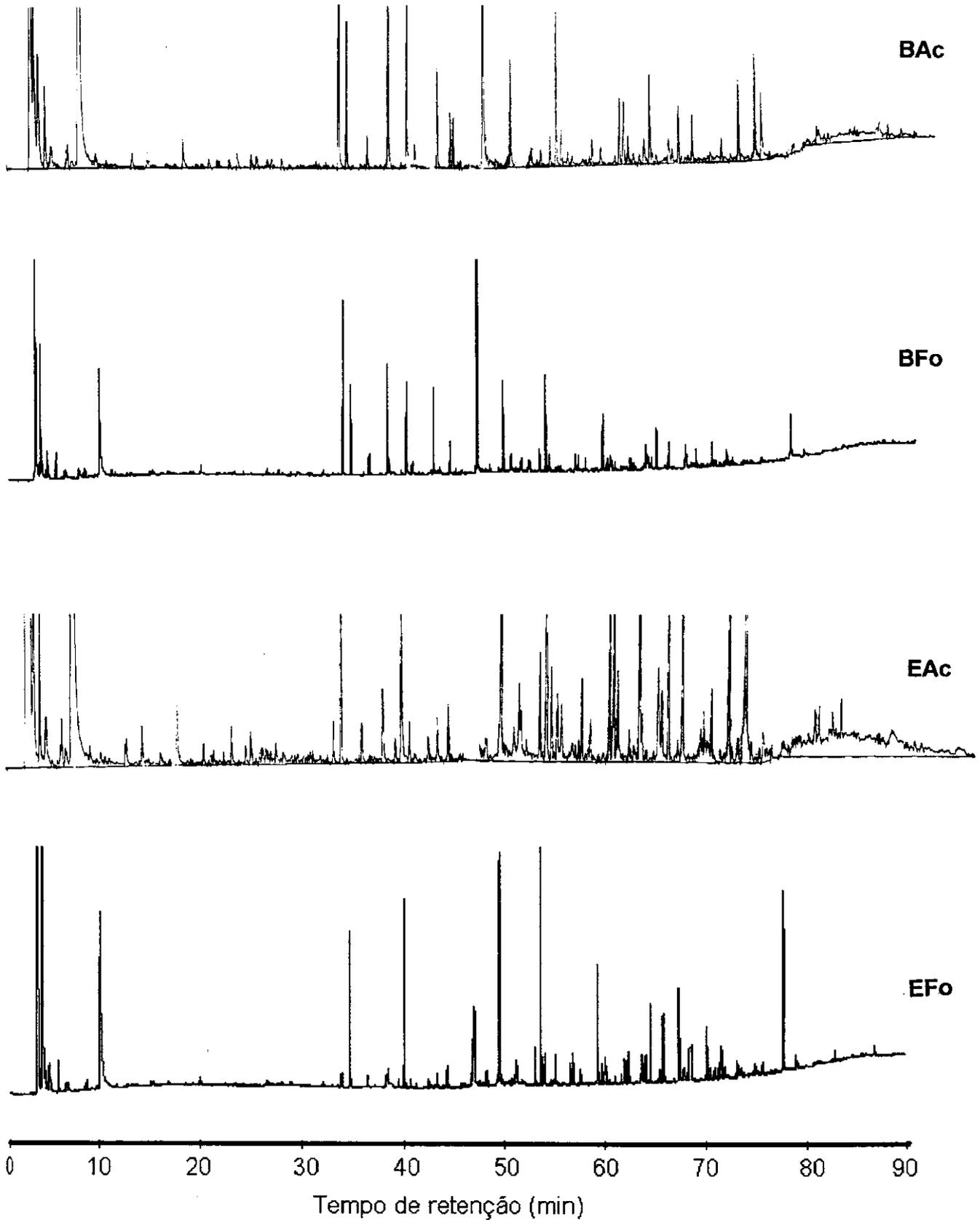


Figura 20: Pirogramas das ligninas BAc, BFo, EAc e EFo

Tabela 2: Compostos identificados nos pirogramas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

Composto identificado	Porcentagens médias nas ligninas			
	Eac	EFo	BAc	BFo
fenol	0,66	1,47	8,29	9,93
guaiacol	4,72	7,61	4,11	5,34
o-cresol	0,71	0,78	0,95	1,20
3-metilguaiacol	1,45	0,81	6,65	6,30
4-metilguaiacol	5,11	9,14	4,54	6,36
2,4- e 2,5-dimetilfenol	0,66	0,62	0,78	4,85
3- e 4-etilfenol	---	---	2,91	---
3-etilguaiacol	0,77	1,97	0,47	---
4-etilguaiacol	0,83	1,12	1,52	1,89
3-metoxicatecol, 4-vinilguaiacol e 4-vinilfenol	5,35	8,30	25,81	29,71
4-propilguaiacol	0,41	1,03	1,24	0,50
catecol	---	---	0,39	---
siringol	9,91	13,04	3,55	5,43
<i>cis</i> -isoeugenol	0,97	---	0,56	---
<i>trans</i> -isoeugenol	1,82	1,90	1,09	1,40
4-propenilfenol	---	---	0,60	---
4-metilsiringol	9,42	14,25	4,75	6,23
vanilina	1,55	2,03	1,30	1,18
G-C=C=C	2,38	1,81	1,29	2,65
4-etilsiringol	1,30	---	0,89	1,85
acetoguaiacona	0,80	1,25	0,82	---
4-hidroxibenzaldeído	---	---	0,44	---
4-vinilsiringol	3,83	1,62	2,06	4,25
guaiacil-acetona	4,07	4,15	2,37	---
4-alil e 4-propilsiringol	1,70	5,96	1,03	2,65
álcool coniferílico (isômero)	---	---	0,97	1,22
G-CO-CO-CH <sub>3</sub>	6,78	1,50	3,23	---
4-propenilsiringol ( <i>cis</i> )	0,90	1,96	0,58	---
S-C=C=C	3,77	3,46	1,33	---
4-propenilsiringol ( <i>trans</i> )	3,50	3,96	1,89	---
siringaldeído	4,01	2,43	1,72	1,58
acetossiringona	1,28	---	0,91	---
siringil-acetona	6,76	0,87	2,78	1,58
propioossiringona	0,45	1,81	0,24	---
S-CO-CO-CH <sub>3</sub>	10,78	5,15	3,64	---
álcool sinapílico (isômero)	0,41	---	3,03	3,89
álcool sinapílico ( <i>cis</i> )	0,48	---	0,30	---
álcool sinapílico ( <i>trans</i> )	1,39	---	0,48	---
sinapinaldeído	1,06	---	0,49	---

Tabela 3: Proporção de unidades estruturais **H**, **G** e **S** das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo, determinada por pirólise analítica-cromatografia gasosa

	EAc	EFo	BAc	BFo
unidades <b>H</b> (%)	3,6±0,4	5,1±0,4	20,1±2,1	26,3±0,1
unidades <b>G</b> (%)	46,9±1,3	49,7±1,0	57,3±0,4	54,1±0,1
unidades <b>S</b> (%)*	49,5±1,0	45,2±1,6	22,6±1,1	19,6±0,2

\* corrigidas pelo fator 0,6, proposto neste trabalho

As ligninas EAc e EFo são do tipo guaiacil-siringil (**GS**), apresentando alta proporção de unidades **S**, característica predominante em ligninas de madeiras de folhosas. O conteúdo de unidades **S** em folhosas varia entre 20 e 60% e as unidades **H** estão presentes em proporção bastante reduzida [Fengel e Wegener 1989]. Nimz [1974] determinou uma proporção **H/G/S** de 4/56/40 para a lignina nativa da folhosa *Fagus sylvatica*, a partir da análise de monômeros, di-, tri- e tetrâmeros obtidos por processos degradativos. Van der Klashorst e Strauss [1987a] determinaram uma proporção **G/S** de 72/28 para uma lignina soda/AQ purificada de *Eucalyptus grandis*, desconsiderando a possível presença de unidades **H**.

As ligninas BAc e BFo são do tipo **HGS**, apresentando teor significativo de unidades **H**, resultado típico para ligninas de plantas anuais. Glasser e col. [1983] obtiveram para uma lignina moída de bagaço a proporção **H/G/S** de 31/28/41, após quantificação dos respectivos produtos de oxidação.

A figura 21 apresenta a distribuição de massa molar das ligninas e a tabela 4 apresenta os resultados da massa molar média em peso ( $\overline{M}_w$ ) e polidispersidade ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ) determinados a partir dos cromatogramas obtidos. Os valores de  $\overline{M}_w$  não devem ser tratados de forma absoluta para a lignina, mas apenas comparativamente. A calibração dos valores de tempo de retenção-massa molar na cromatografia de permeação em gel (ou cromatografia de exclusão por tamanho) é feita com padrões de poliestireno, o que resulta em valores de  $\overline{M}_w$  para a lignina menores do que o valor real. Isso ocorre porque o poliestireno de uma determinada massa molar possui volume hidrodinâmico maior do que um fragmento de lignina de mesma massa molar, no qual as possibilidades de interação entre unidades adjacentes são maiores, resultando em menor volume hidrodinâmico e, portanto, tempo de retenção maior. As interações

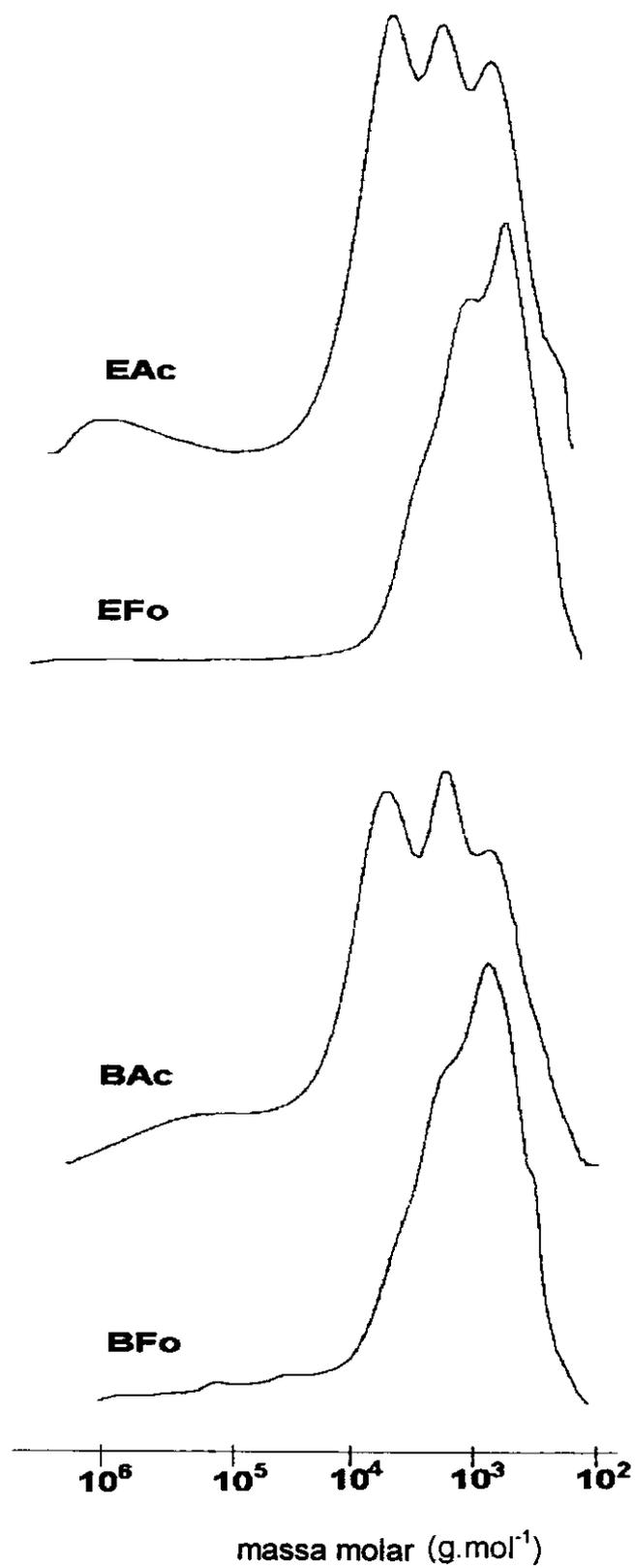


Figura 21: Distribuição de massa molar para as ligninas EAc, Efo, BAc e Bfo

intramoleculares possíveis na macromolécula de lignina são, principalmente, as ligações de H, devido à presença de grupos OH alcoólicos e fenólicos, além de grupos carbonila. Em ligninas acetiladas, as interações intramoleculares são menores, devido à acetilação dos grupos hidroxila. Nessas amostras, portanto, os valores determinados de massa molar devem ser mais próximos de valores reais do que em amostras não acetiladas.

Tabela 4: Distribuição de Massa Molar para as ligninas EAc, Efo, BAc e Bfo

	EAc *	Efo	BAc *	Bfo
$\overline{Mw}$ (g mol <sup>-1</sup> ) *	9360	4240	15030	8180
$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	10,1	5,9	18,8	11,1

\* Para as determinações feitas em duplicata, foi determinado um desvio absoluto médio de  $\pm 300$  g mol<sup>-1</sup>

# Devido à baixa solubilidade das ligninas EAc e BAc em THF, foram utilizadas amostras acetiladas para a determinação da distribuição de massa molar e os valores apresentados foram obtidos descontando-se os grupos acetila.

A grande dispersidade na distribuição de massa molar das ligninas técnicas, ou seja, o alto valor observado de  $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ , é uma característica das ligninas isoladas por processos químicos de polpação. A solubilização de uma macromolécula como a lignina, que forma uma rede tridimensional na estrutura do vegetal, compreende uma fragmentação pela quebra aleatória de ligações químicas. Os fragmentos obtidos nessas condições apresentam normalmente reticulação e variedade de tamanhos [Schuerch 1952].

Pelos resultados da tabela 4, pode-se concluir que a massa molar da lignina é resultado tanto da natureza da lignina quanto do processo de isolamento. As ligninas de bagaço têm  $\overline{Mw}$  maior do que as ligninas de eucalipto. Uma possível explicação para esse fato é a maior proporção de unidades H nas ligninas de bagaço, o que aumenta a probabilidade da presença de estruturas do tipo  $\alpha$ -O-4/ $\beta$ -5 e C-5/C-5 (figura 22). Estruturas dessa natureza entre unidades da lignina sofrem menos clivagem na polpação do que unidades interligadas apenas por  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4.

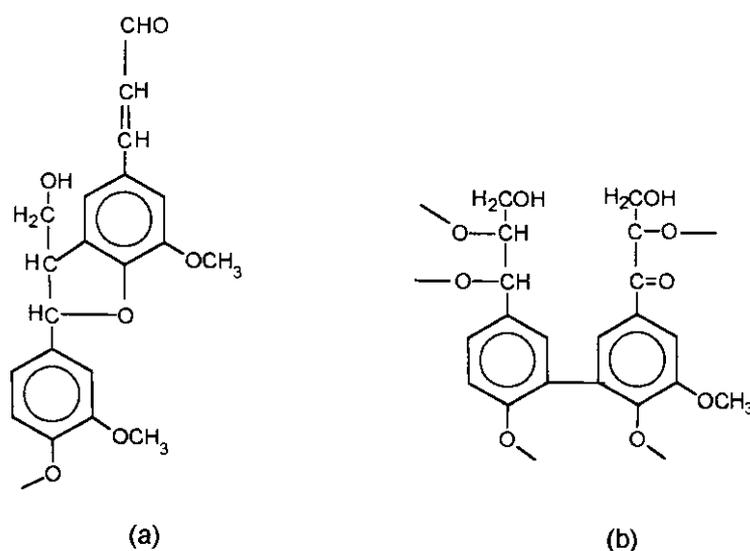


Figura 22: Estruturas com ligações  $\alpha$ -O-4/ $\beta$ -5 (a) e C-5/C-5 (b) entre unidades da lignina.

Em relação ao processo de isolamento, a  $\overline{M}_w$  das ligninas Acetosolv é aproximadamente o dobro da  $\overline{M}_w$  das respectivas ligninas Formacell. Este resultado é parcialmente explicado pelo uso de amostras acetiladas das ligninas Acetosolv, que possuem maior volume hidrodinâmico em comparação às amostras não acetiladas. No entanto, o fator predominante é o uso de HCl como catalisador no processo Acetosolv. Além de favorecer a fragmentação da lignina nativa, possibilitando a sua solubilização, o ácido forte também catalisa reações de recondensação (formação de novas ligações C-C) entre os fragmentos já solubilizados da lignina, resultando em novos fragmentos com maior massa molar.

Além das diferenças observadas nos valores de  $\overline{M}_w$  entre ligninas Acetosolv e Formacell, observa-se também que a distribuição de massa molar é claramente trimodal para as ligninas EAc e BAc, enquanto para EFo e BFo a distribuição aproxima-se de uma monomodal. Os ombros observados na distribuição de  $M_w$  para EFo e BFo não devem ser interpretados como uma distribuição bi- ou trimodal. Comportamento semelhante foi observado por Faix e col. [1981] na determinação da distribuição de  $M_w$  de compostos modelo de lignina.

A distribuição percentual de massa molar das ligninas (figura 23) mostra o efeito mais pronunciado do processo de isolamento sobre a dispersidade dos valores. O perfil da distribuição é similar para os conjuntos EAc/BAc e EFo/BFo. Para as ligninas Formacell, mais de 50% dos fragmentos têm massa molar abaixo de  $10^3 \text{ g mol}^{-1}$  e

apenas 2% de EFo e 6% de BFo possuem Mw acima de  $10^4 \text{ gmol}^{-1}$ . Para as ligninas Acetosolv, a fração abaixo de  $10^3 \text{ gmol}^{-1}$  é de cerca de 30% e a fração acima de  $10^4 \text{ gmol}^{-1}$  corresponde a 12% da massa de EAc e 19% de BAc.

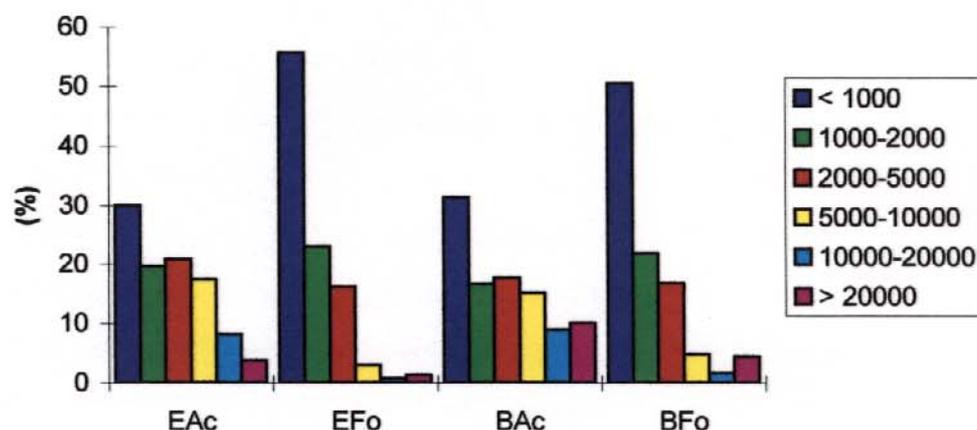


Figura 23: Distribuição percentual por faixas de massa molar das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo.

Além da distribuição de massa molar, as ligninas EAc, EFo, BAc e BFo foram caracterizadas quanto ao conteúdo de C/H/O e de grupos funcionais metoxila, hidroxila (fenólica e total) e acetila. Os resultados das análises elementar e química são apresentados na tabela 5 e, a partir deles, foram determinadas as fórmulas  $C_{900}$  para as ligninas, apresentadas na tabela 6, o que permite visualizar o número médio de grupos funcionais por unidade hidroxifenilpropânica.

Tabela 5: Análise elementar e química das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

Lignina	% C	% H	% O *	% OCH <sub>3</sub>	%OH <sup>total</sup>	%OH <sup>fen 1</sup>	%OH <sup>fen 2</sup>	% OAc
EAc	64,9±0,2	5,1±0,1	30,0±0,3	16,7±0,1	9,2±0,2	2,2	1,2	9,0±0,2
EFo	65,9±0,1	5,4±0,1	28,7±0,2	18,1±0,3	10,4±0,2	2,2	nd	5,4±0,1
BAc	65,5±0,2	5,2±0,1	29,3±0,3	9,6±0,1	9,3±0,2	1,6	nd	7,4±0,2
BFo	66,9±0,2	5,4±0,1	27,7±0,3	11,9±0,1	9,1±0,2	2,3	nd	5,7±0,1

\* por diferença

<sup>1</sup> método do espectro diferencial no UV

<sup>2</sup> método de aminólise seletiva

nd = não determinado

Como esperado, o teor de grupos metoxila nas ligninas BAc e BFo é menor do que nas ligninas EAc e EFo, devido à maior presença de unidades H e unidades S, respectivamente. Os resultados da análise de grupos funcionais são concordantes com a análise elementar, que mostra que a lignina EAc é mais oxigenada, devido à maior presença de grupos OAc (resultante do processo de isolamento) e OCH<sub>3</sub> (do material de origem). No outro extremo tem-se a lignina BFo, que por ser proveniente de um material com menor teor de grupos metoxila e de um processo que leva à menor acetilação, é menos oxigenada.

Os teores de grupos acetila nas ligninas explicam as diferenças obtidas no balanço de massa, justificando a hipótese anteriormente formulada de que os baixos valores obtidos nas análises da tabela 1 são devidos à hidrólise dos grupos acetila. Somando-se os valores de porcentagem de grupos acetila com os valores da tabela 1 para cada lignina, tem-se um balanço de massa que fecha em 100±1% para todas as ligninas.

Atualmente, o método de determinação de grupos OH fenólicos por aminólise seletiva é considerado mais exato do que os demais métodos usados para essa determinação (espectro diferencial no UV, titulação condutométrica ou espectro no IV) [Månsson 1983]. Apesar disso, algumas dificuldades experimentais nesse método nos fizeram optar pelo método do espectro diferencial no UV para a maioria das análises. Os resultados de porcentagem de grupos OH fenólicos por espectroscopia no UV são mais altos devido parcialmente à interferência de grupos OH ácidos.

Tabela 6: Fórmula C<sub>900</sub>\* para as ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

Lignina	C	H	O	OCH <sub>3</sub>	OH <sup>fen</sup>	OH <sup>alif</sup> **	OAc
EAc	900	495	119	109	26	83	31
EFo	900	527	86	112	25	92	18
BAc	900	584	147	58	17	84	23
BFo	900	616	121	70	25	73	18

\* C<sub>900</sub> = fórmula mínima da unidade hidroxifenilpropânica C<sub>9</sub> multiplicada por 100.

\*\* grupos OH alifáticos, calculados pela diferença entre os grupos OH total e OH fenólico

Pela fórmula C<sub>900</sub>, nota-se que nas ligninas Acetosolv houve introdução de aproximadamente 1 grupo acetila para cada 3 unidades hidroxifenilpropânicas, enquanto para as ligninas Formacell, a proporção é de 1 grupo acetila para 5,5 unidades hidroxifenilpropânicas. Apesar do menor grau de acetilação, as ligninas

Formacell apresentaram maior solubilidade em solventes orgânicos (como THF,  $\text{CHCl}_3$  e acetona) do que as ligninas Acetosolv.

Nas ligninas, a polaridade é resultado principalmente da presença de grupos hidroxila e carbonila. Pela tabela 6, nota-se que o conteúdo de grupos  $\text{OH}^{\text{total}}$  (fenólicos e alcoólicos alifáticos) não varia significativamente entre as ligninas EAc, EFo, BAc e BFo. Uma indicação do conteúdo de grupos  $\text{C}=\text{O}$  pode ser obtida das absorvâncias das bandas de estiramento de carbonilas a  $1610\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  conjugada) e  $1715\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  não conjugada) no espectro de IV das ligninas (normalizado pela banda de vibração de anéis aromáticos em  $1510\text{ cm}^{-1}$ ). Os espectros de IV são mostrados na figura 24 e a tabela 7 apresenta os dados de absorvância relativa para as duas bandas. A banda a  $1610\text{ cm}^{-1}$  corresponde às carbonilas presentes na cadeia propânica e conjugadas ao anel aromático (principalmente  $\text{Ar-COR}$  e  $\text{Ar-CH=CH-CHO}$ ) e a banda a  $1715\text{ cm}^{-1}$  corresponde às carbonilas de cetonas e aldeídos não conjugados e de grupos éster, incluindo os grupos acetila introduzidos pelo processo de isolamento. Os valores normalizados de absorvância das bandas em  $1715\text{ cm}^{-1}$  indicam um conteúdo de carbonilas maior nas ligninas de bagaço em relação às respectivas ligninas de eucalipto. Outra indicação do menor conteúdo de grupos carbonila nas ligninas EAc e EFo é o menor conteúdo de O remanescente quando se comparam suas fórmulas mínimas às das ligninas BAc e BFo.

Tabela 7: Absorvâncias de bandas de  $\text{C}=\text{O}$  conjugada e não-conjugada no espectro de IV das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

	Absorvância relativa à banda de $1510\text{ cm}^{-1}$	
	$1610\text{ cm}^{-1}$	$1715\text{ cm}^{-1}$
EAc	0,97	0,78
EFo	0,82	0,66
BAc	0,96	0,92
BFo	0,83	0,70

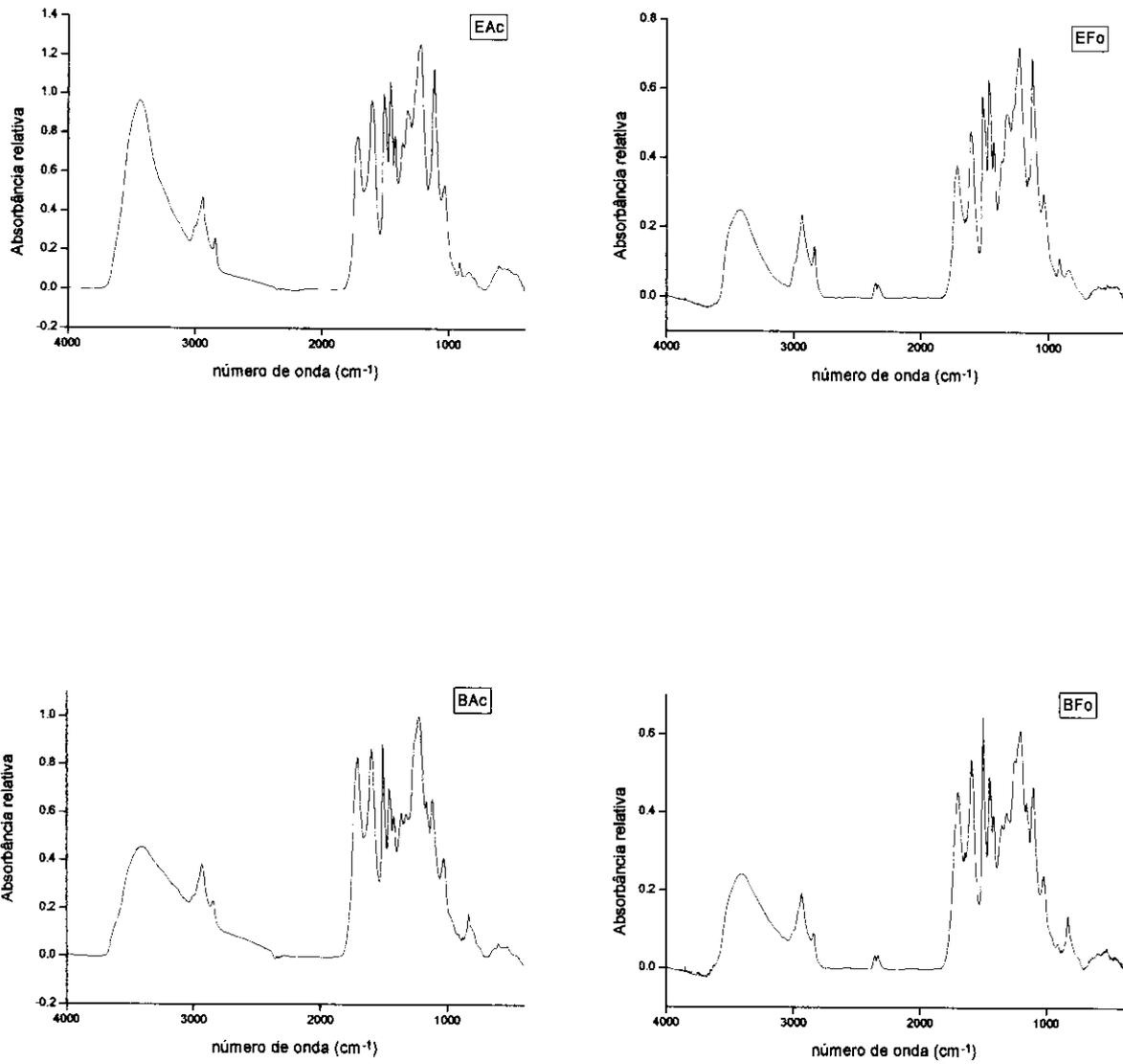


Figura 24: Espectros de IV das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

A figura 25 mostra os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de amostras sólidas de EAc, EFo, BAc e BFo, que apresentam sinais característicos para cada tipo de lignina. A análise qualitativa desses espectros mostra para todas as ligninas um sinal a  $\delta$  201 ppm, correspondente ao C de C=O de grupos cetona ou aldeído conjugados ao anel aromático. Para as ligninas EAc e BAc observa-se outro sinal pronunciado a  $\delta$  171 ppm, correspondente ao C de C=O em grupos acetila ligados à cadeia alifática, indicando também que as ligninas Acetosolv são mais acetiladas que as ligninas Formacell e que a acetilação ocorre predominantemente na posição  $\gamma$  da cadeia propânica (resultando em grupos acetatos a partir de álcoois primários) [Nimz e col. 1981]. A região de  $\delta$  160-103 ppm corresponde aos átomos de C aromáticos, sendo o sinal mais intenso a  $\delta$  148-147 ppm para todas as ligninas, correspondente ao carbono-4 do anel aromático em unidades **G**, ligado ao átomo de O (fenólico ou eterificado) [Chen e Robert 1988]. Para as ligninas EAc e EFo, o segundo sinal mais pronunciado nessa região (a  $\delta$  137 ppm) é típico para o carbono-4 ligado ao átomo de O (fenólico ou eterificado) em unidades estruturais do tipo **S**. Para as ligninas BAc e BFo, o sinal a  $\delta$  115 ppm é típico para o carbono-4 do anel aromático em unidades **H** [Chen e Robert 1988]. A região de  $\delta$  102-60 ppm corresponde aos átomos de C olefínicos na cadeia alifática. Na região abaixo de  $\delta$  60 ppm, em que estão presentes átomos de C saturados, o sinal mais pronunciado a  $\delta$  55 ppm corresponde ao C de  $\text{CH}_3$  nos grupos metoxila ligados ao anel aromático. Nas ligninas EAc e BAc, o sinal a  $\delta$  20 ppm corresponde ao C de  $\text{CH}_3$  nos grupos acetila.

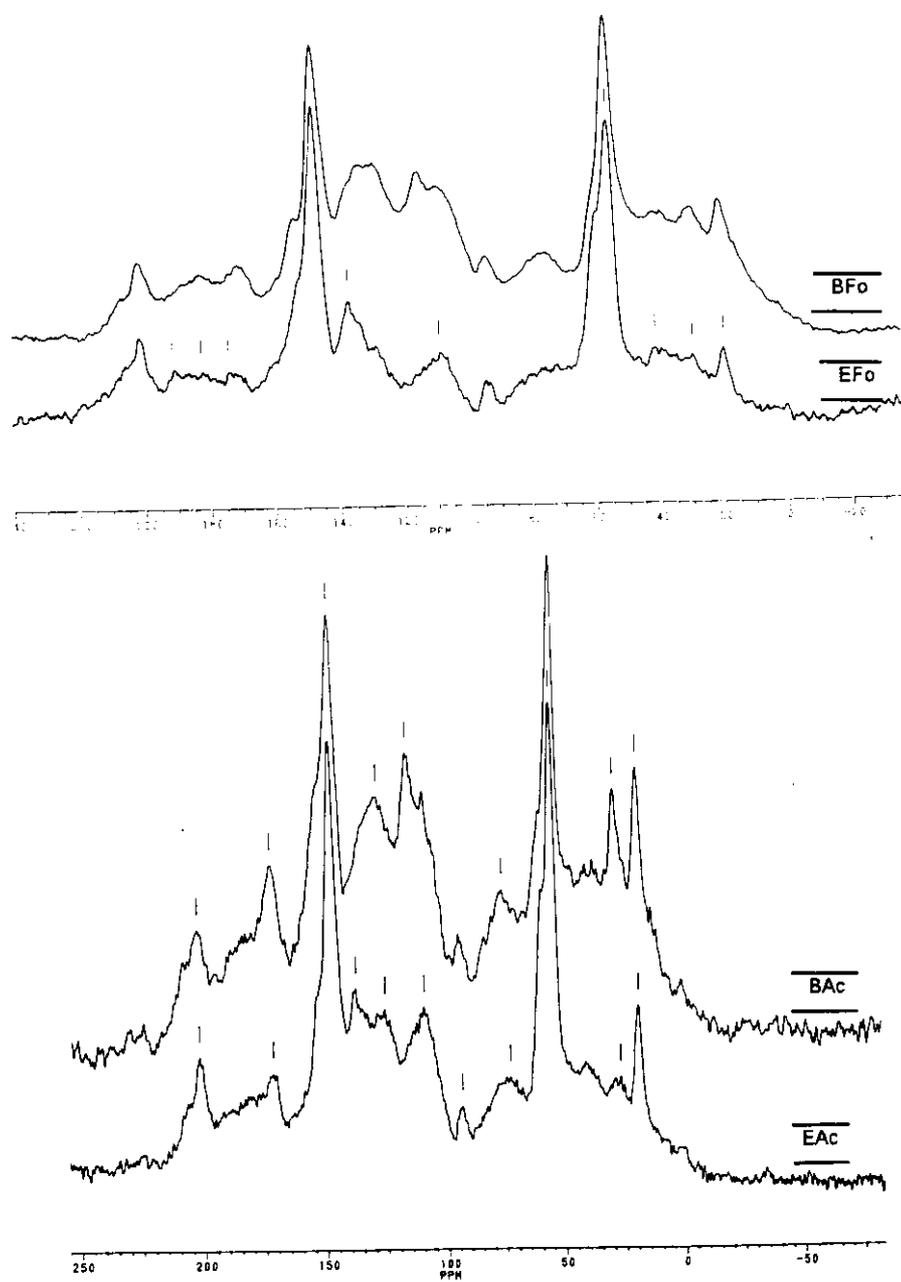


Figura 25: Espectros de CP/MAS RMN de  $^{13}\text{C}$  das ligninas EAc, BAc, EFo e BFo

As ligninas foram analisadas também por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ . Devido à baixa solubilidade, principalmente das ligninas Acetosolv, amostras acetiladas foram utilizadas nesta análise. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  das ligninas são apresentados na figura 26 e as áreas dos sinais usadas para quantificação dos prótons, de acordo com as regiões do espectro propostas por Chen e Robert [1988], são apresentadas na tabela 8.

Tabela 8: Integração dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  por região dos espectros das ligninas

Região nº	Região do espectro $\delta$ (ppm)	Valores de integração por região para as ligninas *			
		EAc	EFo	BAc	BFo
1	8,2 a 9,05	0,35	0,05	0,05	0
2	6,0 a 7,9	1,80 #	1,20 #	2,50 #	1,90 #
3	6,0 a 6,25	0,10	0,05	0,15	0,05
4	2,9 a 5,0	2,75 **	1,55 **	6,15 **	2,05 **
5	3,3 a 4,1	3,95	3,70	2,20	2,55
6	2,15 a 2,9	1,50	1,02	0,67	1,25
7	1,6 a 2,15	1,07	0,75	0,70	1,07

\* os valores de integração dos picos correspondentes aos solventes foi descontada

# valor de integração da região 2 excetuando-se o valor de integração da região 3

\*\* valor de integração da região 4 excetuando-se o valor de integração da região 5

Os dados de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  indicam haver 1,4 prótons aromáticos (região 2) por unidade  $\text{C}_9$  em EAc, 1,0 em EFo, 3,4 em BAc e 2,2 em BFo (considerando-se que a região 5 corresponde aos prótons metoxílicos). Esses resultados mostram que as ligninas EAc e EFo possuem menos posições livres no anel aromático em comparação a BAc e BFo, confirmando os resultados de pirólise e de teor de grupos metoxila. Ainda de acordo com esses resultados, as ligninas EFo e BFo são mais condensadas do que as ligninas EAc e BAc, contrariando outros dados analíticos que indicaram a maior condensação das ligninas Acetosolv, em especial BAc. No entanto, a grande diferença observada no número de prótons aromáticos entre as quatro ligninas deve ser resultado da dificuldade em se analisar a integração dos espectros de RMN, devido aos sinais muito largos observados principalmente nas regiões de campo mais baixo.

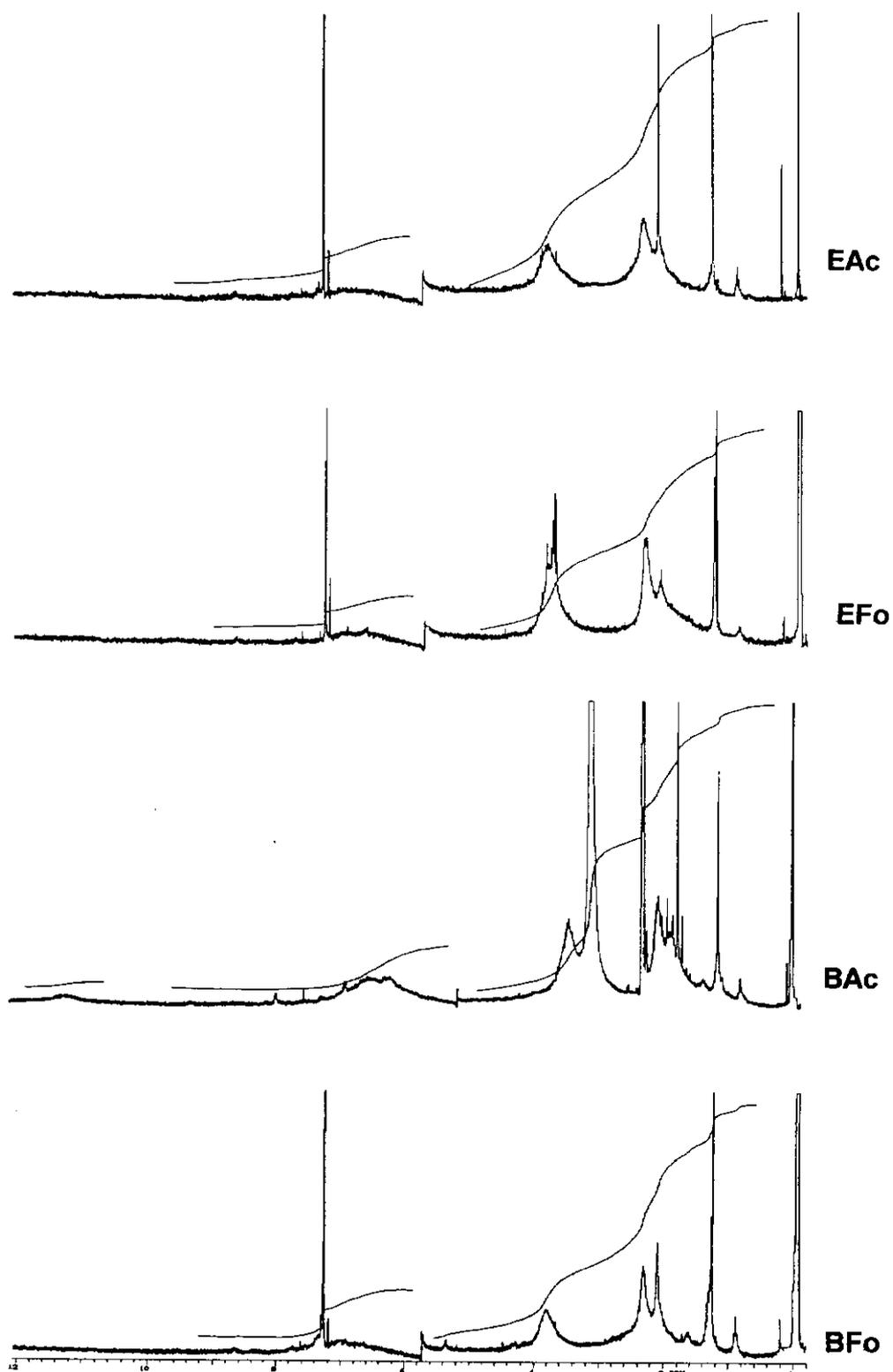


Figura 26: Espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de soluções das ligninas EAc (em  $\text{CDCl}_3$ ), EFo (em  $\text{CDCl}_3$ ), BAc (em  $\text{DMSO-d}_6$ ) e BFo (em  $\text{CDCl}_3$ )

A análise termogravimétrica mostrou que as ligninas EAc, EFo, BAc e BFo possuem comportamento térmico similar. A figura 27 apresenta os termogramas obtidos para as ligninas, sob fluxo de argônio. Inicialmente (até 100°C) ocorre uma perda de somente 2% a 3% em massa para todas as ligninas, correspondendo à umidade do material e aos resíduos de solventes da polpação. A principal perda de massa ocorre de forma gradativa e em uma única etapa, entre 200°C e 600°C, aproximadamente. Nessa larga faixa de temperatura, as ligninas passam por reações de despolimerização e recondensação de fragmentos, com liberação de H<sub>2</sub>O, por reações de descarboxilação, descarbonilação e desmetilação, até a degradação pirolítica, liberando compostos monoméricos para a fase gasosa [Shukry e col. 1994]. As ligninas Formacell apresentam estabilidade térmica relativamente superior em comparação com as ligninas Acetosolv. Para EFo e BFo, o início da degradação térmica ocorre a 210°C e 220°C, respectivamente, enquanto para EAc e BAc ocorre a 185°C e 190°C, respectivamente. Essa diferença deve-se ao fato das ligninas EAc e BAc serem mais acetiladas do que as ligninas EFo e BFo e, portanto, a degradação térmica de EAc e BAc inicia-se por reações mais intensas de descarboxilação. Enquanto as temperaturas de início da degradação são mais influenciadas pelo processo de isolamento do que pela matéria-prima de origem das ligninas, as temperaturas de máximo da perda de massa (determinadas pela curva diferencial dos termogramas) não seguem o mesmo comportamento. Para as ligninas de eucalipto, as curvas mostram valores bastante próximos, de 343°C e 344°C para EAc e EFo, respectivamente, enquanto para as ligninas de bagaço os valores encontrados são 370°C para BAc e 354°C para BFo. A temperatura para a degradação de ligninas de eucalipto é mais baixa devido ao maior teor de unidades **S** nessas ligninas, que são mais facilmente clivadas do que as unidades **G** e **H**. Além disso, o maior teor de grupos metoxila nas ligninas de eucalipto também intensifica as reações de desmetilação.

Em relação à porcentagem de perda de massa durante o aquecimento em atmosfera inerte, observa-se novamente uma maior dependência dos resultados em relação ao processo de isolamento das ligninas. A tabela 9 apresenta os valores de perda de massa a 600°C, quando se encerra a principal etapa de reações térmicas, e a 900°C, ao final da análise.

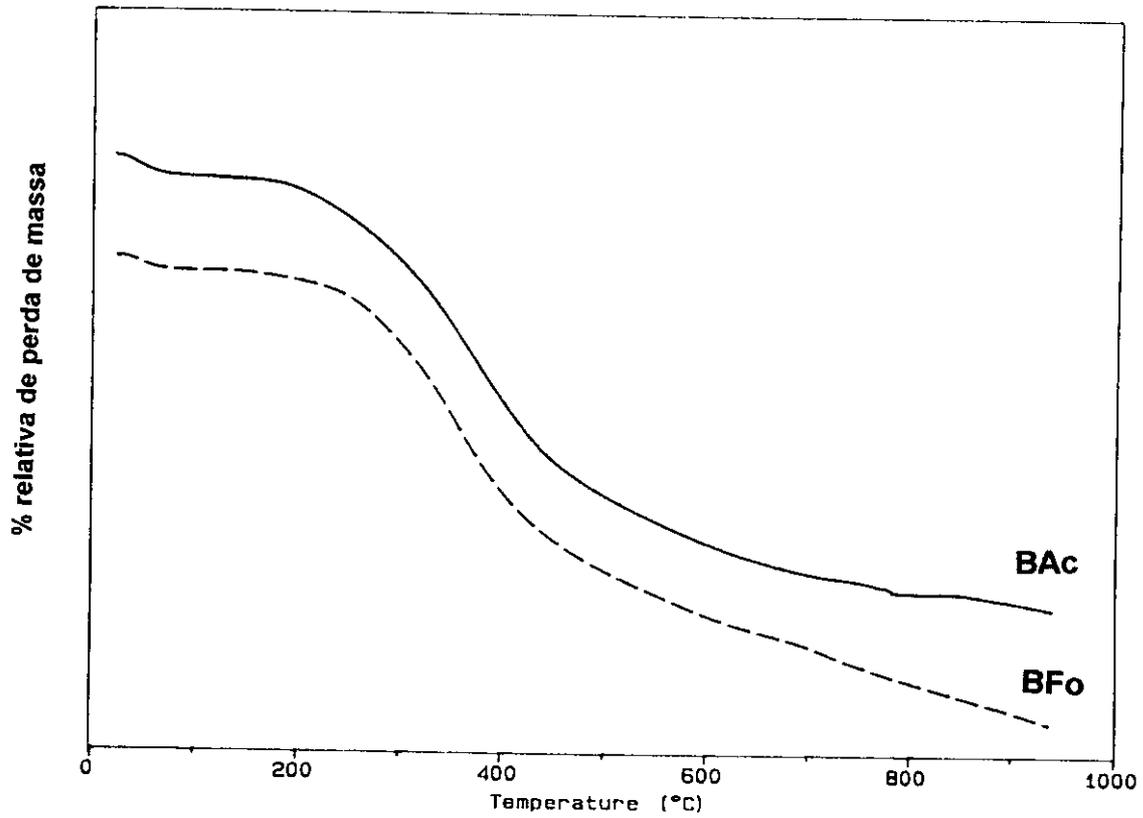
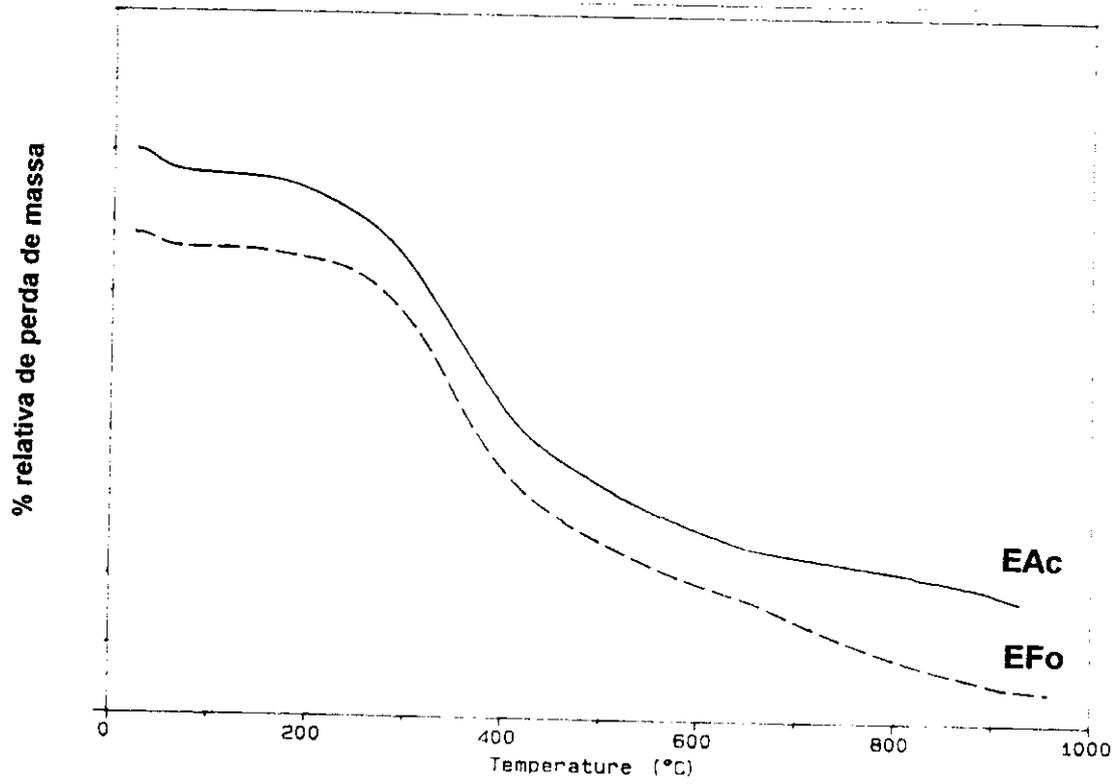


Figura 27: Termogramas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

Tabela 9: Valores de porcentagem de perda de massa das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo durante análise termogravimétrica

Ligninas	Valores de perda de massa	
	até 600°C (%)	até 900°C (%)
EAc	53	61
EFo	51	68
BAc	52	61
BFo	50	65

Pelos valores da tabela 9, observa-se que, embora a perda de massa durante a principal etapa de reações térmicas seja ligeiramente superior nas ligninas Acetosolv, a pirólise das ligninas Formacell é mais completa a temperaturas mais altas. Tanto EFo como BFo apresentam uma perda de massa em torno de 700°C, observada na curva diferencial do termograma, que não ocorre nas ligninas EAc e BAc. Esse resultado está de acordo com a distribuição de massa molar para as quatro ligninas, que mostra que as ligninas EAc e BAc possuem uma parcela de alta massa molar mais significativa do que as ligninas EFo e BFo. Essa parcela altamente condensada possui menos sítios ativos, capazes de promover reações de recondensação entre anéis aromáticos, o que resulta em maior resistência às reações finais da pirólise do material.

## 4.2 - Fracionamento das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo com solventes orgânicos e caracterização das frações obtidas

O fracionamento (extração seqüencial) das ligninas com solventes orgânicos foi realizado com o objetivo de se isolar frações com uma estreita faixa de Mw e, portanto, baixa polidispersidade. Os solventes (ou misturas de solventes) foram escolhidos de acordo com o sugerido por Lange e col. [1983a].

A solubilidade de ligninas em diversos solventes ou misturas de solventes têm sido objeto de estudo há décadas, podendo-se destacar os trabalhos de Schuerch [1952] e de Mörck e col. [1986]. Em geral, as ligninas são mais solúveis em solventes cujo parâmetro de solubilidade de Hildebrand (ou valor  $\delta$ ) situa-se em torno de 11 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [Sarkanen e Ludwig 1971]. O dioxano, que solubiliza uma larga variedade de ligninas, tem um valor  $\delta$  de 9,8 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. Dos solventes utilizados neste fracionamento, o diclorometano e o 1,2-dicloroetano têm parâmetros de Hildebrand de 9,7 e 9,8 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, respectivamente [Hildebrand e Scott 1964]. O etanol e o

isopropanol possuem valor  $\delta$  de 12,8 e 12,2 ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/2</sup>, respectivamente [Acree 1984]. Além dessa propriedade, a solubilidade depende também da capacidade do solvente em formar pontes de hidrogênio e da sua relativa acidez ou basicidade de Brønsted, já que a lignina pode atuar como aceptor ou como doador de prótons [Schuerch 1952]. A sequência de extrações das ligninas foi determinada pela ordem crescente de polaridade, ou habilidade de formar pontes de H, dos solventes escolhidos. Os resultados do fracionamento, assim como os valores de massa molar média em massa e polidispersidade de cada fração isolada, são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Fracionamento das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo e distribuição de massa molar para as frações obtidas.

Fração da lignina	Solvente	% de extração	$\bar{M}_w$ ( $\text{gmol}^{-1}$ )*	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
EAc-F1 <sup>#</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	34,0	4650	6,6
EAc-F2 <sup>#</sup>	isopropanol	5,3	20230	15,1
EAc-F3 <sup>#</sup>	etanol/H <sub>2</sub> O	1,7	8070	8,7
EAc-F4 <sup>#</sup>	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /etanol	39,9	28670	22,8
Resíduo <sup>##</sup>		18,4		
Perdas		0,7		
EFo-F1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	52,7	1410	2,0
EFo-F2	isopropanol	5,5	1060	1,6
EFo-F3	etanol/H <sub>2</sub> O	8,6	2140	2,2
EFo-F4	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /etanol	33,0	24650	19,7
Resíduo		—		
Perdas		0,2		
BAc-F1 <sup>#</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19,4	2150	3,6
BAc-F2 <sup>#</sup>	isopropanol	6,1	4160	6,5
BAc-F3 <sup>#</sup>	etanol/H <sub>2</sub> O	10,0	8880	9,2
BAc-F4 <sup>#</sup>	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /etanol	33,9	16750	14,3
Resíduo <sup>##</sup>		29,6		
Perdas		1,0		
BFo-F1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	12,2	820	1,6
BFo-F2	isopropanol	14,7	1070	1,9
BFo-F3	etanol/H <sub>2</sub> O	23,4	1240	1,9
BFo-F4	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /etanol	49,0	17440	18,3
Resíduo		—		
Perdas		0,7		

\* Para as determinações feitas em duplicata, foi determinado um desvio absoluto médio de  $\pm 300 \text{ gmol}^{-1}$

<sup>#</sup> Para as frações das ligninas EAc e BAc, a distribuição de massa molar foi determinada em amostras acetiladas e os valores apresentados foram obtidos descontando-se o grupo acetila adicional

<sup>##</sup> As frações obtidas como resíduo após a extração de EAc e BAc eram insolúveis em THF, mesmo após acetilação, o que impossibilitou a determinação da distribuição de massa molar para ambas

Pelos resultados do fracionamento, nota-se que a distribuição dos percentuais de extração é mais influenciada pela natureza da lignina do que pelo processo de isolamento, como pode ser melhor observado pelo gráfico da figura 28. Os perfis das porcentagens de extração são similares para EAc e Efo e para BAc e Bfo. A exceção é a grande quantidade de resíduo observada após a seqüência de extrações de EAc e BAc, que é claramente resultante do processo. As ligninas Formacell não apresentaram resíduo após a extração. Esse resultado é mais uma indicação de que as ligninas Formacell são menos condensadas do que as ligninas Acetosolv, como observado em análises anteriores.

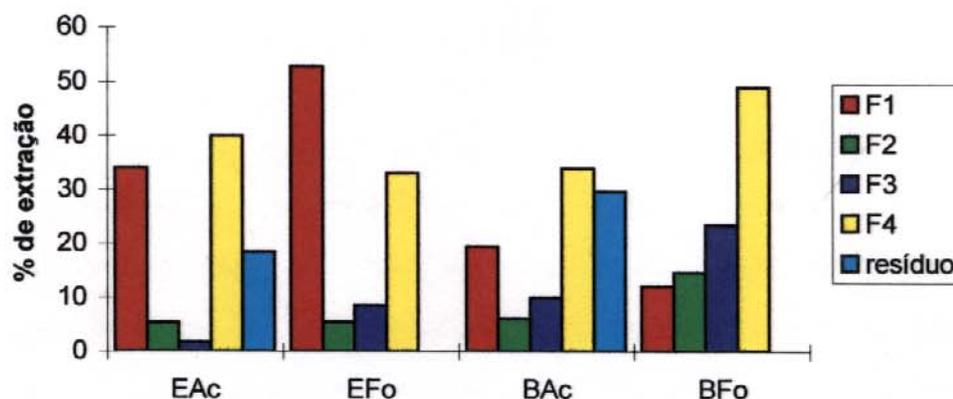


Figura 28: Porcentagens das frações F1 a F4 extraídas das ligninas

As reações de recondensação ocorridas no licor do processo Acetosolv produzem fragmentos de alta massa molar que são insolúveis em todos os solventes utilizados no fracionamento, inclusive os que possuem valor  $\delta$  mais favorável à solubilização de ligninas, como a mistura de 2,4-dicloroetano e etanol. Nesse caso, em que os dois solventes têm parâmetros de Hildebrand adequados, mas o solvente clorado tem baixa polaridade e o álcool de cadeia curta tem alta capacidade de formação de pontes de hidrogênio, a mistura de ambos é melhor para solubilização de ligninas do que os solventes individuais [Schuerch 1952, Mörck e col. 1986]. Por esse motivo, nota-se que para todas as ligninas a maior porcentagem de extração foi obtida para as frações F4, embora a maior solubilização das ligninas indique também uma menor seletividade em relação à faixa de massa molar isolada. Para cada fração F4, observou-se a mais larga distribuição de massa molar dentre todas as frações da

respectiva lignina, como mostrado nas figuras 29 e 30. Resultado semelhante foi observado por Mörck e col. [1986] no fracionamento de uma lignina kraft de conífera, em que a fração final, isolada com diclorometano/metanol, apresentou alto teor de extração e larga distribuição de massa molar.

A maior polaridade das ligninas de bagaço, inferida pelos resultados de espectroscopia de IV (item 4.1), explica a menor solubilidade de BAc e BFo na fração F1, quando comparadas às ligninas EAc e EFo, que são mais solúveis no solvente de menor polaridade. As frações EAc-F1 e EFo-F1 apresentam alta porcentagem de extração e uma distribuição de massa molar mais estreita do que as ligninas EAc e EFo originais (tabela 10), respectivamente, o que mostra maior seletividade do diclorometano para extração das ligninas de eucalipto. As ligninas BAc e BFo apresentam maior solubilidade nas frações F2 e F3, cujos solventes têm polaridade intermediária, do que as ligninas EAc e EFo.

Pelas distribuições de massa molar mostradas nas figuras 29 e 30, nota-se que as frações isoladas das ligninas EAc e BAc (com exceção das frações F1) possuem uma componente de alta massa molar ( $>10^5$ ), a qual é parcialmente desconsiderada na determinação de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$ , por estar além do limite de exclusão da calibração para as colunas utilizadas. Isso indica que, apesar das diferentes porcentagens de extração em cada solvente e dos diferentes perfis de distribuição de massa molar nas frações isoladas, a diversidade de tamanho dos fragmentos das ligninas se mantém.

Para as frações EAc-F1 e EAc-F3, as curvas de distribuição de  $M_w$  apresentam mais de um máximo, indicando forte interação da macromolécula com o solvente, como ocorre com a lignina EAc original (figura 21). As frações EAc-F2 e EAc-F4 apresentam perfis muito similares na distribuição de  $M_w$  e valores de  $\overline{M}_w$  da mesma ordem de grandeza, apesar das diferenças de polaridade dos solventes e da porcentagem de extração individual para cada fração.

Pelas curvas de distribuição de  $M_w$  para as frações de EFo e BFo, observa-se uma distribuição bastante estreita para as frações F1 a F3. Apenas as frações EFo-F4 e BFo-F4 apresentam uma larga distribuição, com uma componente de alta massa molar, a exemplo do que ocorre com as ligninas EFo e BFo originais (figura 21).

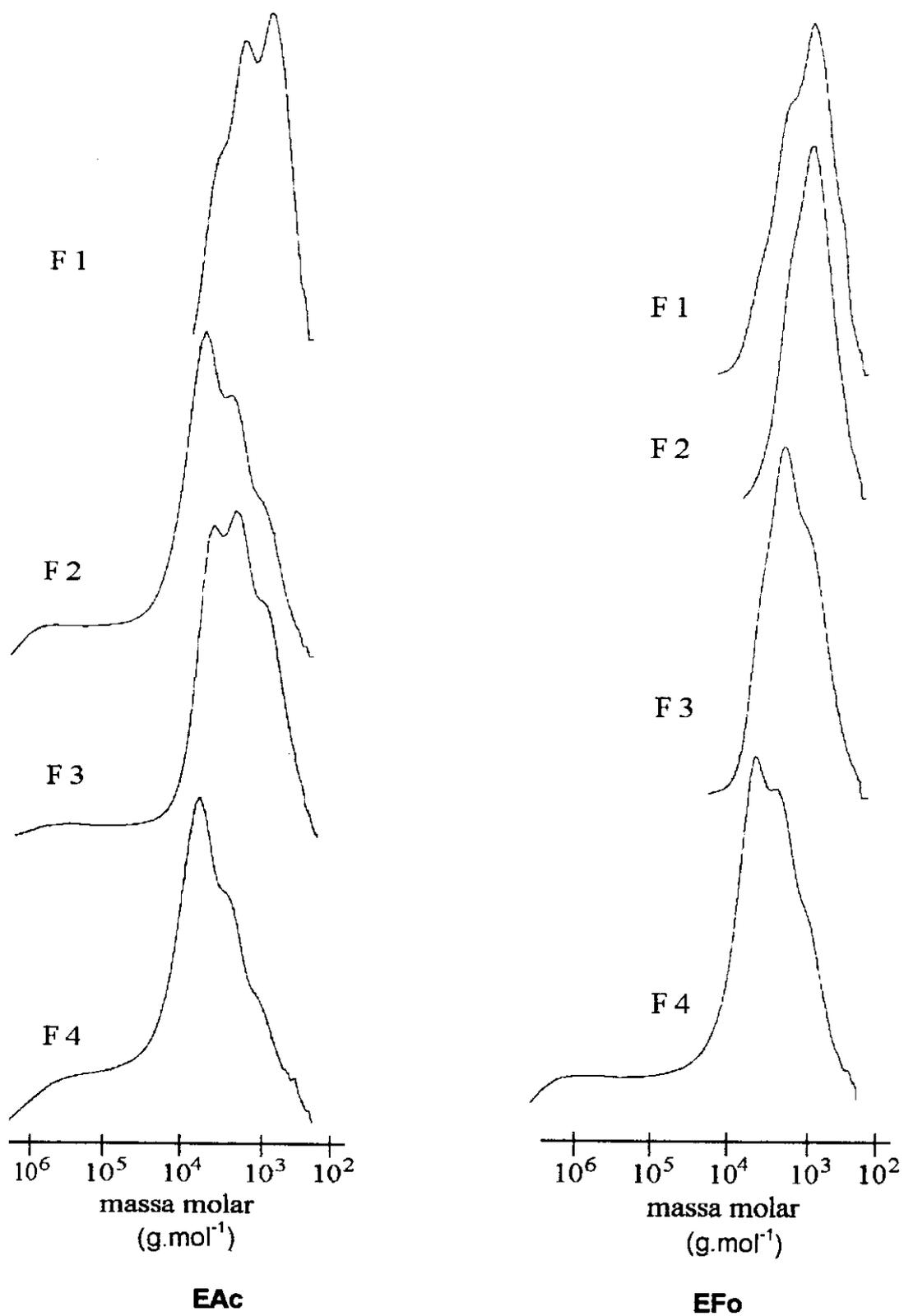


Figura 29: Distribuição de massa molar para as frações das ligninas EAc e EFo

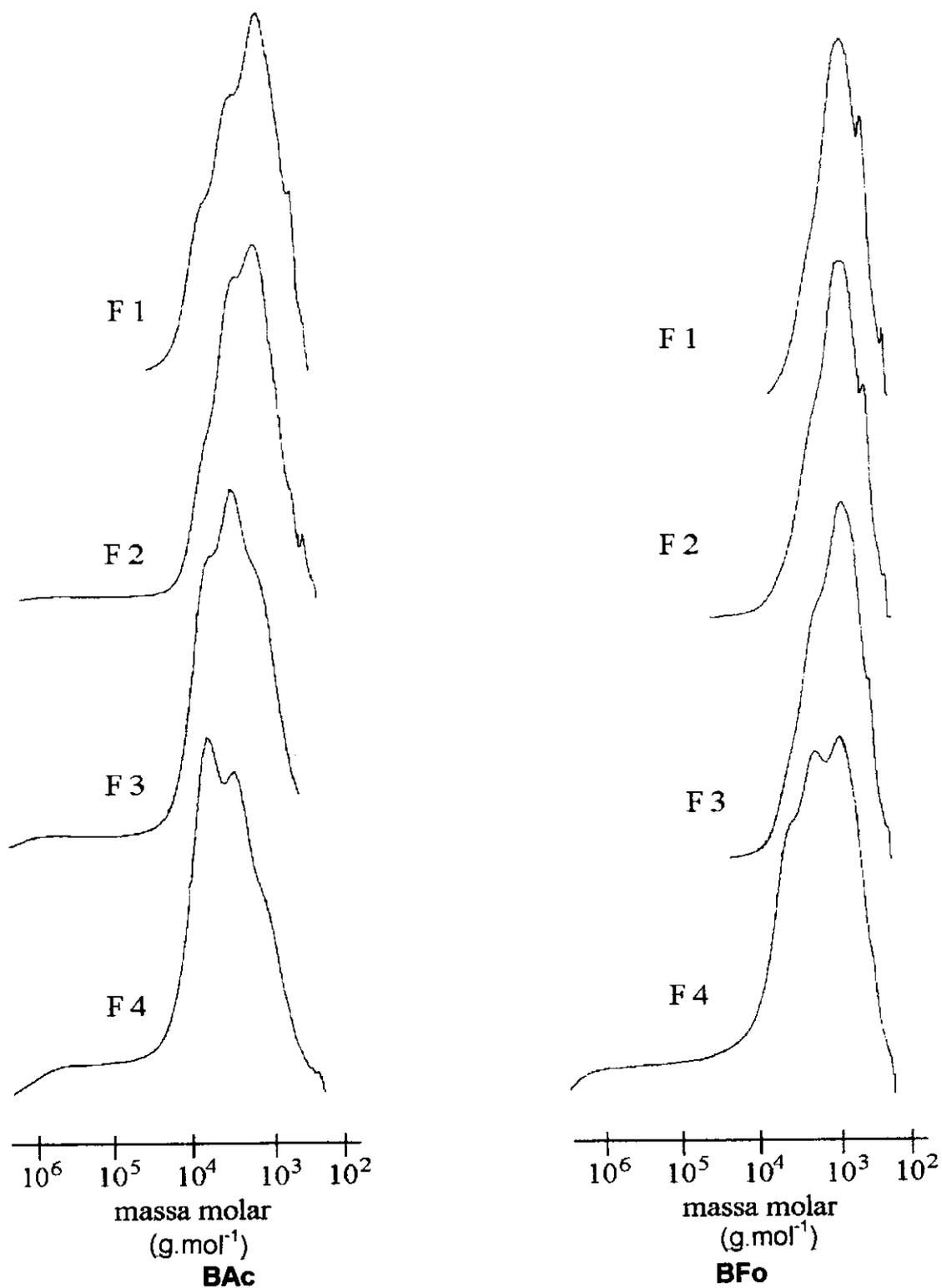


Figura 30: Distribuição de massa molar para as frações das ligninas BAc e BFo

De maneira geral, para as ligninas EAc e BAc os resultados do fracionamento foram insatisfatórios, pois as frações apresentaram alto valor de polidispersidade na distribuição da massa molar. O fracionamento das ligninas Formacell EFo e BFo foi mais eficiente, obtendo-se frações de massa molar média crescente com baixo valor de polidispersidade, excetuando as frações EFo-F4 e BFo-F4. Lange e col. [1983a, 1983b] também isolaram frações de crescente massa molar e baixa polidispersidade no fracionamento de ligninas organosolv (etanol/água e propanodiol/água) obtidas a partir de folhosas e coníferas.

As frações das quatro ligninas foram caracterizadas quanto ao conteúdo de C/H/O e de grupos funcionais metoxila, hidroxila (fenólica e total) e acetila (tabela 11). Com os resultados da tabela 11 foram determinadas as fórmulas  $C_{900}$  para as frações, apresentadas na tabela 12.

Tabela 11: Análises elementar e química das frações isoladas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

Lignina	% C	% H	% O *	% OCH <sub>3</sub>	%OH <sup>total</sup>	%OH <sup>fen<sup>1</sup></sup>	%OH <sup>fen<sup>2</sup></sup>	% OAc
EAc-F1	64,0±0,1	5,6±0,1	30,4±0,2	19,1±0,1	11,3±0,2	2,4	1,3	10,2±0,2
EAc-F2	63,0±0,1	5,1±0,1	31,9±0,2	15,6±0,1	11,3±0,2	2,4	1,4	9,9±0,2
EAc-F3	60,9±0,5	5,4±0,5	33,7±1,0	13,8±0,1	11,2±0,2	nd	1,2	8,1±0,2
EAc-F4	63,5±0,1	5,1±0,1	31,4±0,2	16,1±0,2	9,0±0,2	2,4	0,7	5,5±0,2
EFo-F1	65,5±0,1	5,7±0,1	28,8±0,2	20,0±0,1	10,0±0,3	2,0	nd	4,9±0,1
EFo-F2	64,7±0,3	5,4±0,1	29,9±0,4	17,9±0,5	8,4±0,5	2,3	nd	5,4±0,2
EFo-F3	63,9±0,1	5,2±0,2	30,9±0,3	16,9±0,5	10,3±0,2	2,2	nd	4,6±0,1
EFo-F4	64,6±0,4	5,2±0,1	30,2±0,5	16,8±0,5	9,8±0,2	1,4	nd	7,5±0,4
BAc-F1	65,5±0,2	6,3±0,1	28,2±0,3	11,0±0,1	10,0±0,3	1,6	nd	9,8±0,3
BAc-F2	64,5±0,2	5,6±0,1	29,9±0,3	12,1±0,2	10,7±0,2	2,2	nd	8,4±0,2
BAc-F3	63,6±0,2	5,1±0,1	31,3±0,3	10,6±0,1	8,6±0,2	2,0	nd	8,1±0,2
BAc-F4	64,9±0,1	5,0±0,1	30,1±0,2	11,6±0,1	8,7±0,3	2,4	nd	7,5±0,3
BFo-F1	67,1±0,1	5,9±0,1	27,0±0,2	12,4±0,5	10,5±0,1	2,4	nd	5,3±0,1
BFo-F2	67,9±0,2	6,2±0,1	25,9±0,3	13,8±0,5	10,0±0,1	2,1	nd	5,6±0,1
BFo-F3	66,8±0,1	5,6±0,1	27,6±0,2	12,7±0,5	10,3±0,2	2,1	nd	5,2±0,1
BFo-F4	66,5±0,1	5,3±0,1	28,2±0,2	12,6±0,5	9,5±0,1	2,1	nd	3,9±0,2

\* por diferença

<sup>1</sup> método do espectro diferencial no UV

<sup>2</sup> método de aminólise seletiva

nd = não determinado

Os resultados da análise elementar das frações são concordantes com os observados para as respectivas ligninas originais. As frações de EAc correspondem às ligninas mais oxigenadas e as frações de BFo às menos oxigenadas, devido aos respectivos conteúdos de grupos  $\text{OCH}_3$  e  $\text{OAc}$ , resultantes da natureza da matéria-prima e do processo de obtenção.

Tabela 12: Fórmula  $\text{C}_{900}$  para as frações isoladas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo

Lignina	C	H	O	$\text{OCH}_3$	$\text{OH}^{\text{fen}}$	$\text{OH}^{\text{alif}^{**}}$	OAc
EAc-F1	900	528	55	127	29	108	36
EAc-F2	900	482	99	103	29	107	34
EAc-F3	900	610	150	92	11	125	28
EAc-F4	900	529	143	102	37	67	18
EFo-F1	900	554	79	125	23	90	16
EFo-F2	900	564	119	112	26	70	18
EFo-F3	900	519	122	106	25	93	15
EFo-F4	900	506	102	106	16	98	25
BAc-F1	900	770	92	67	18	93	31
BAc-F2	900	630	110	75	25	95	27
BAc-F3	900	606	161	66	23	74	27
BAc-F4	900	559	140	70	26	70	24
BFo-F1	900	682	88	72	25	86	16
BFo-F2	900	706	72	80	22	83	17
BFo-F3	900	616	97	74	22	88	16
BFo-F4	900	597	120	73	22	78	12

\*  $\text{C}_{900}$  = fórmula mínima da unidade hidroxifenilpropânica  $\text{C}_9$  multiplicada por 100.

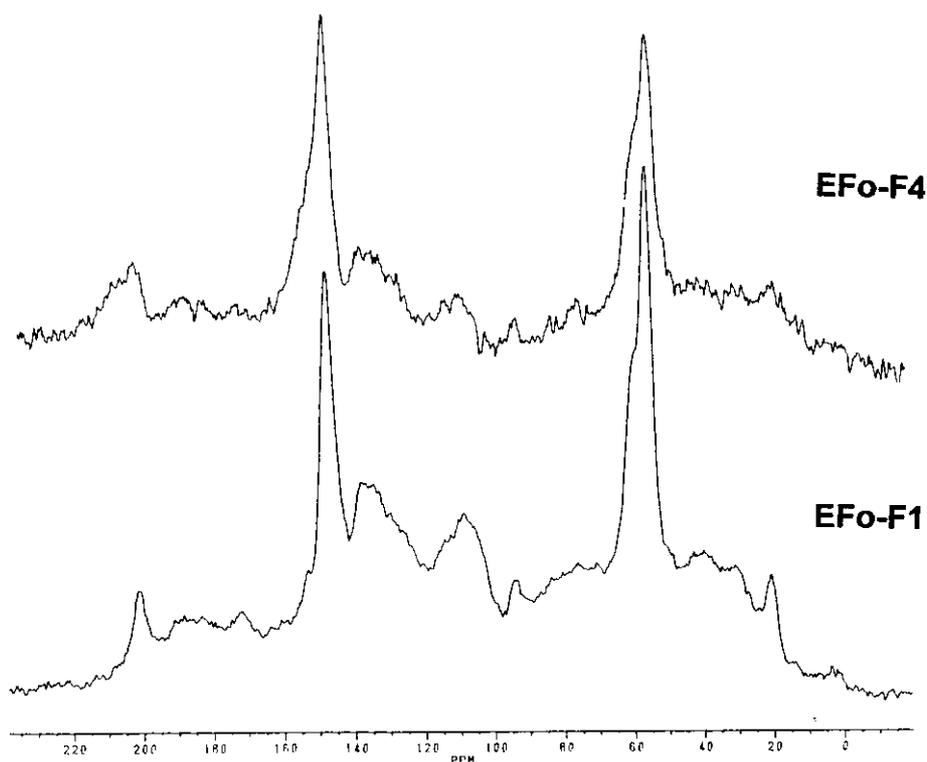
\*\*  $\text{OH}^{\text{alif}}$  calculado pela diferença entre os teores de OH total e OH fenólico

Dentre as frações das ligninas de eucalipto, as frações EAc-F1 e EFo-F1 são as que possuem maior conteúdo de grupos metoxila, indicando que houve maior extração de fragmentos onde predominam unidades **S**. Esse resultado é coerente com o menor valor de  $\overline{\text{Mw}}$  para ambas as frações, pois a predominância de unidades **S** diminui a possibilidade de ligações do tipo  $\alpha\text{-O-4}/\beta\text{-5}$  e  $\text{C-5}/\text{C-5}$  (figura 22), conforme discutido no item 4.1. Além do maior conteúdo de  $\text{OCH}_3$ , as frações EAc-F1 e EFo-F1 apresentam menor conteúdo de O remanescente, o que indica menor conteúdo de grupos carbonila e, portanto, menor polaridade, já que o conteúdo total de grupos OH não varia significativamente em relação aos das demais frações de cada respectiva lignina.

Nas frações BAc-F4 e BFo-F4, o baixo conteúdo de H em relação às outras frações de cada lignina indica que os fragmentos de alta massa molar isolados em F4 devem ser resultantes de reações de recondensação durante a polpação.

Além de diferenças nos conteúdos de grupos funcionais introduzidos pelos processos de polpação ou de características da natureza dos materiais de origem das ligninas, é difícil explicar outras diferenças nas composições entre diferentes frações da mesma lignina. Lange e col. [1983b] salientaram em seu trabalho, que a não homogeneidade química das frações isoladas de uma lignina organosolv é um resultado de diferenças na natureza de ligninas provenientes de diferentes origens morfológicas no vegetal.

A análise de algumas frações de EAc e EFo por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 31) mostra que não há diferenças estruturais significativas entre as ligninas de frações com perfis bastante distintos de distribuição de Mw. A principal diferença observada entre os espectros das frações EAc-F1 e EAc-F4 é o desdobramento do sinal na região de  $\delta$  20 ppm, indicando que a fração EAc-F4 deve conter carboidratos residuais acetilados. O mesmo ocorre com o resíduo da extração de EAc. Os espectros das frações EFo-F1 e EFo-F4 mostram que a fração de menor  $\overline{\text{Mw}}$  é mais acetilada do que a fração de maior  $\overline{\text{Mw}}$ .



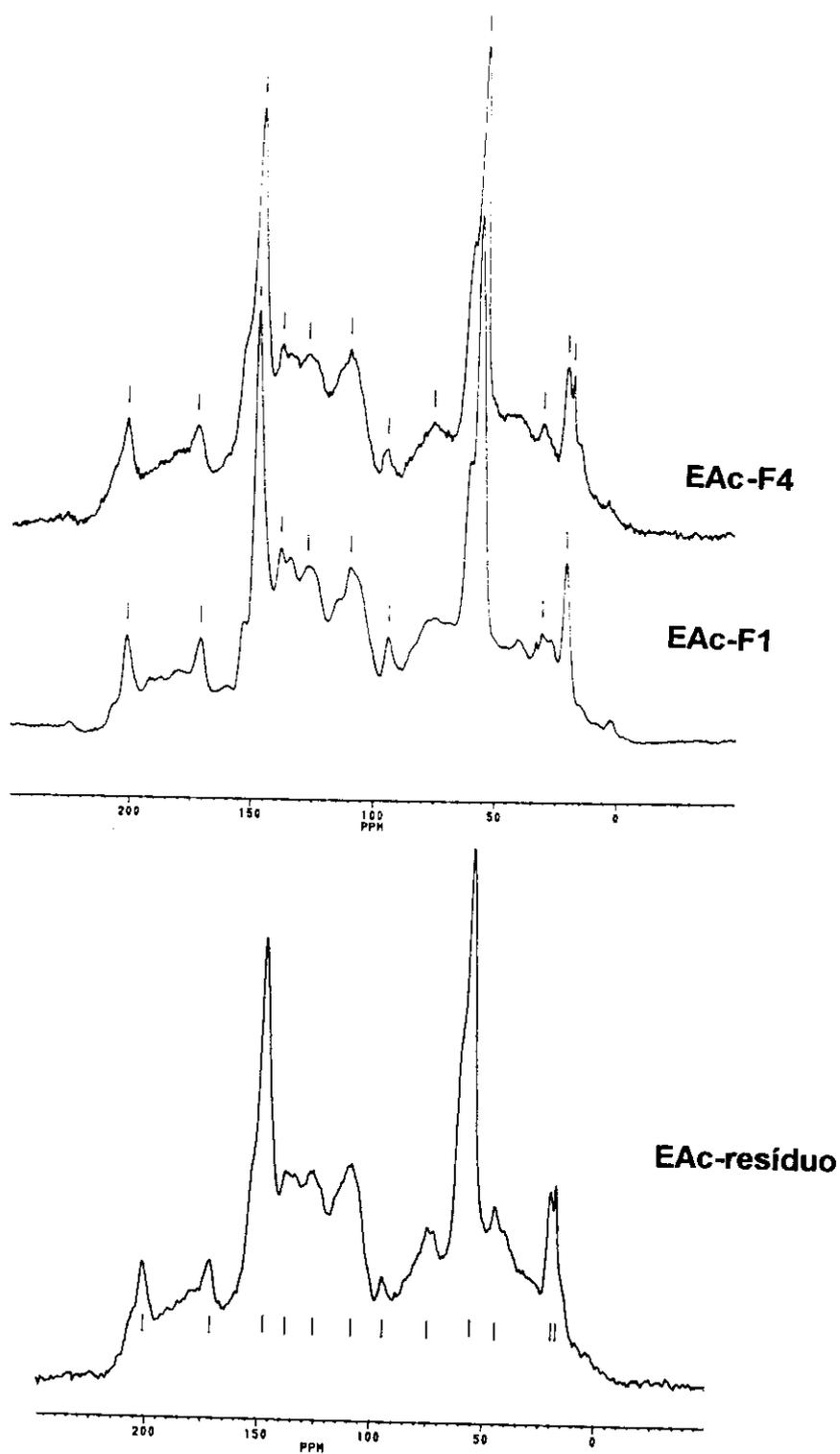


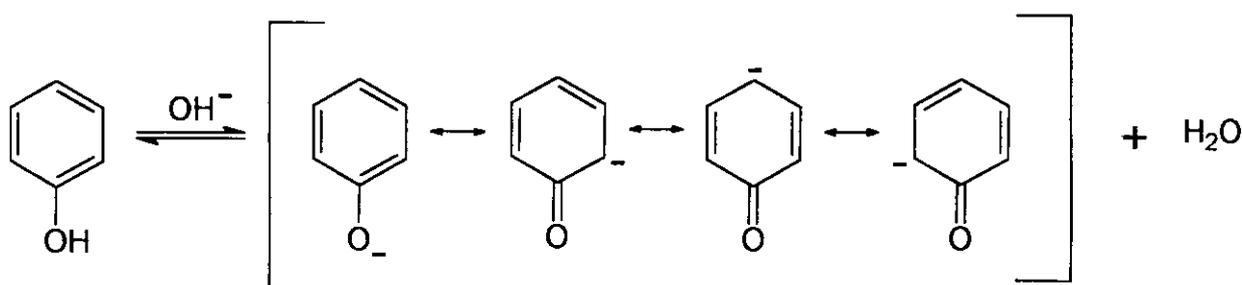
Figura 31: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para as frações Efo-F1, Efo-F4, EAc-F1, EAc-F4 e EAc-resíduo

### 4.3 - Hidroximetilação das ligninas: estudo cinético por espectroscopia no IV e análise de componentes principais e caracterização por análise termogravimétrica

A adição do formaldeído à lignina (reação de hidroximetilação), que corresponde à primeira etapa da obtenção de resinas lignina-fenol-formaldeído, foi inicialmente estudada para as ligninas EAc e BAc.

Em meio aquoso sob catálise básica, dois tipos de reações podem ocorrer na adição de formaldeído às unidades *p*-hidroxifenilpropânicas da lignina. A reação predominante é a adição de um grupo  $-CH_2OH$  ao anel fenólico (reação de Lederer-Manasse) (figura 32c), uma reação clássica para fenóis e derivados fenólicos (como o resorcinol), cujo mecanismo é aceito como uma etapa na síntese de resinas fenol-formaldeído convencionais [Marton e col. 1966]. Essa substituição eletrofílica no anel é favorecida pela presença de grupos OH fenólicos, que são ativadores mais fortes do que grupos OR (resultantes das ligações  $\alpha$ -O-4 e  $\beta$ -O-4 entre as unidades da lignina). Pelas formas de ressonância possíveis para o íon fenolato, observa-se uma densidade eletrônica maior nas posições *orto* e *para* em relação ao grupo OH (figura 32a). Nas unidades estruturais da lignina, a posição *para* é sempre ocupada pela cadeia propânica. Portanto, as possibilidades de adição do grupo  $-CH_2OH$  se limitam às posições *orto* (3 ou 5) não substituídas por grupos metoxila.

Em solução aquosa, o formaldeído encontra-se em equilíbrio com sua forma hidratada (figura 32b). Com o consumo de HCHO pela reação de substituição eletrofílica no anel, esse equilíbrio deve deslocar-se para a esquerda.



(a)

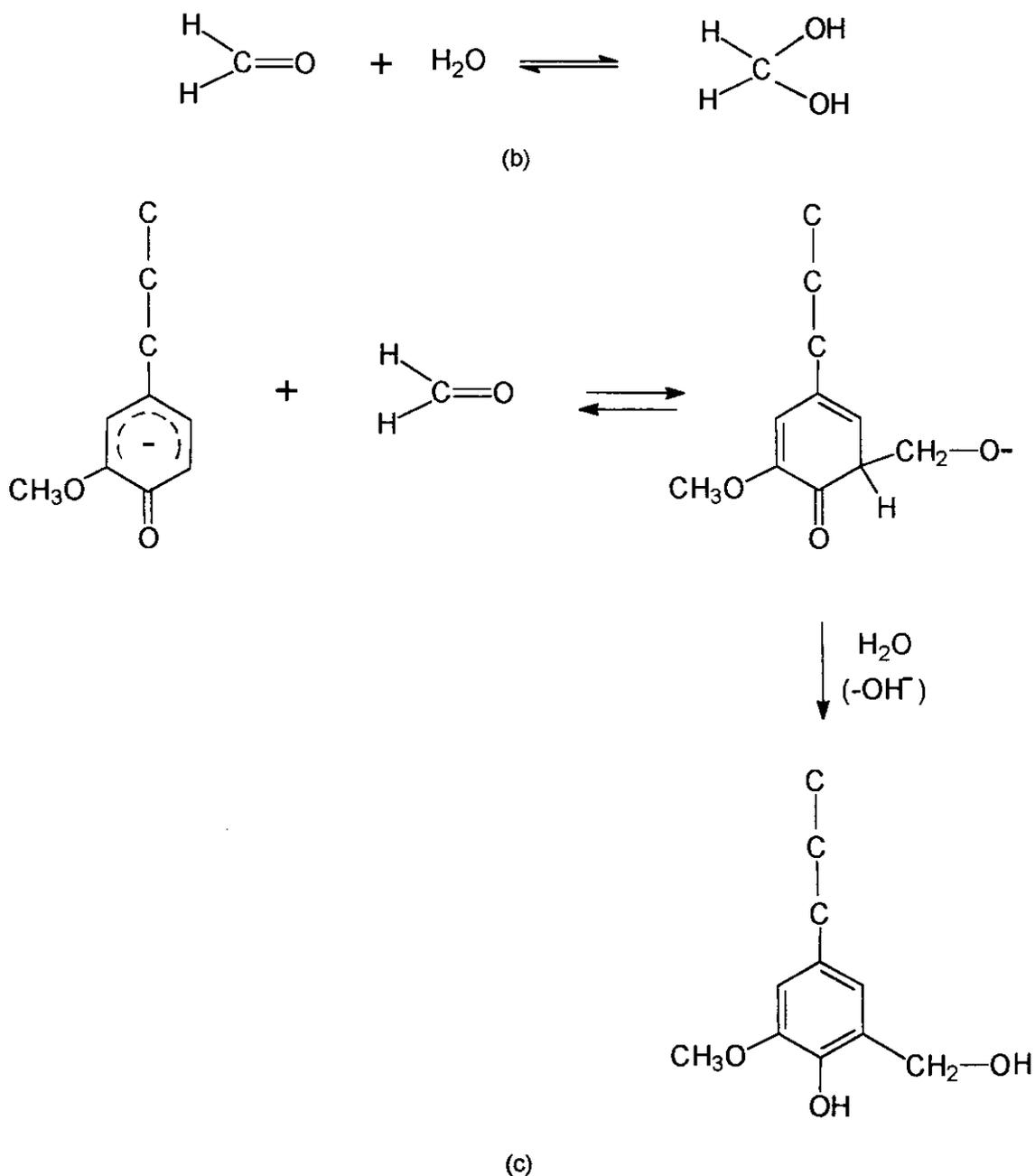


Figura 32: (a) formação e estruturas de ressonância do íon fenolato; (b) equilíbrio entre formaldeído e sua forma hidratada, em meio aquoso; (c) reação de Lederer-Manasse no anel fenólico de uma unidade G da lignina

Outra reação possível é uma condensação aldólica mista, que resulta na introdução de um grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  na cadeia alifática das unidades da lignina, em posições vizinhas a grupos carbonila (figura 33). A presença de grupos  $\text{C}=\text{O}$  na cadeia alifática da lignina BAc, comprovada pela análise por espectroscopia no IV e de RMN  $^{13}\text{C}$  (item 4.1), possibilita a ocorrência dessa reação, embora em menor extensão do que a adição ao anel fenólico. A condensação aldólica entre grupos  $\text{C}=\text{O}$  da cadeia

propânica, contendo H em posição  $\alpha$ , nas diferentes unidades estruturais da lignina, é dificultada pelo impedimento estérico.

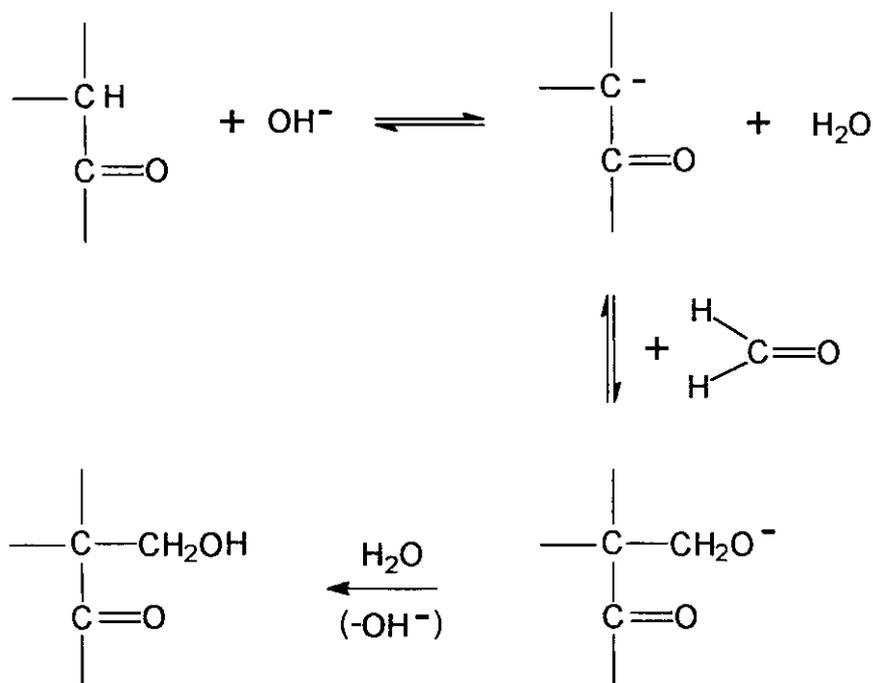
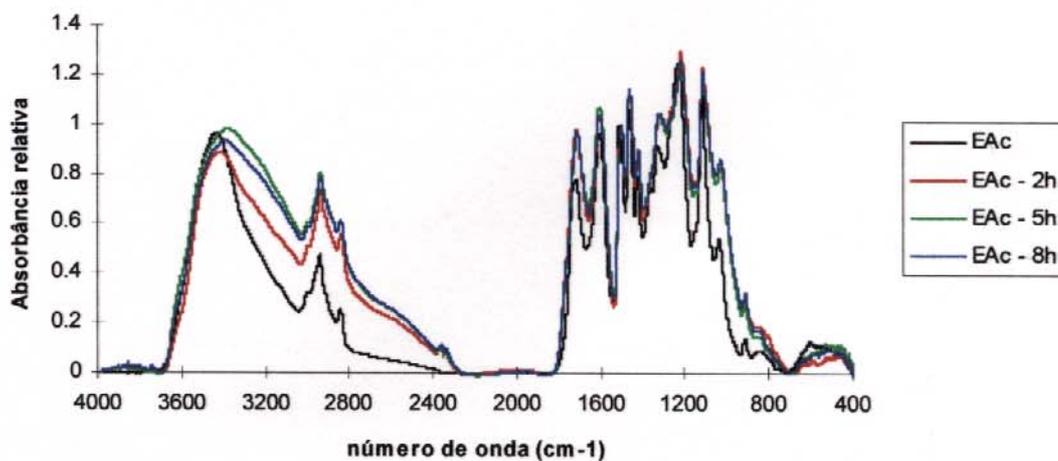


Figura 33: Condensação aldólica mista entre o formaldeído e grupos carbonila contendo um H na posição  $\alpha$ , que resulta na introdução do grupo hidroximetil na cadeia propânica de unidades estruturais da lignina

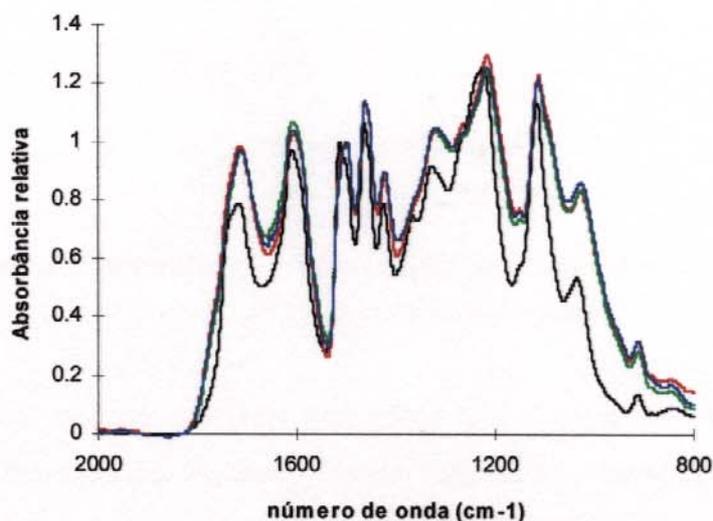
A espectroscopia na região do IV foi escolhida para o estudo da cinética da reação de hidroximetilação das ligninas por três motivos principais: (1) por ser um método adequado para a análise de grupos funcionais, já que a reação em questão resulta na introdução de grupos  $\text{-CH}_2\text{OH}$  à lignina original; (2) ao contrário de outros métodos espectroscópicos, há a possibilidade de se analisar amostras no estado sólido, dado que as ligninas (originais e hidroximetiladas) possuem baixa solubilidade nos solventes convencionais; e (3) por ser um procedimento relativamente rápido e de fácil execução, ao contrário da maioria dos métodos por via úmida, como por exemplo a determinação do formaldeído livre no meio reacional [Grenier-Loustalot e col. 1994].

Uma desvantagem inerente ao método por espectroscopia no IV é sua pouca exatidão em análises quantitativas. Nesta proposta de estudar a cinética da hidroximetilação por IV, foi utilizada a normalização de todo o espectro pela absorvância máxima da banda na região de  $1510\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à vibração do esqueleto carbônico no anel aromático. Essa escolha deve-se ao fato de que a reação de hidroximetilação não degrada os anéis aromáticos na macromolécula de lignina.

Para a lignina EAc, a cinética da adição de HCHO foi estudada a 2 h, 5 h e 8 h de reação. Os espectros no IV para as ligninas EAc hidroximetiladas são mostrados na figura 34.



(a)



(b)

Figura 34: Espectros no IV da lignina EAc hidroximetilada com tempos de reação de 2 h, 5 h e 8 h. (a) espectro total e (b) ampliação da região de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$

Pela figura 34 observa-se que há um aumento sistemático na absorbância das bandas em toda a extensão do espectro e não somente das bandas correspondentes à ligações C-C e C-O da adição do grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  à lignina. Enquanto as bandas na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  sofrem apenas um aumento em suas intensidades, as bandas observadas acima de  $1200\text{ cm}^{-1}$  sofrem também um pequeno deslocamento no número de onda em relação às respectivas bandas da lignina EAc original. As absorbâncias relativas das bandas de maior intensidade nos espectros (normalizadas pela banda em  $1510\text{ cm}^{-1}$ ) foram plotadas em função do tempo de hidroximetilação (figura 35).

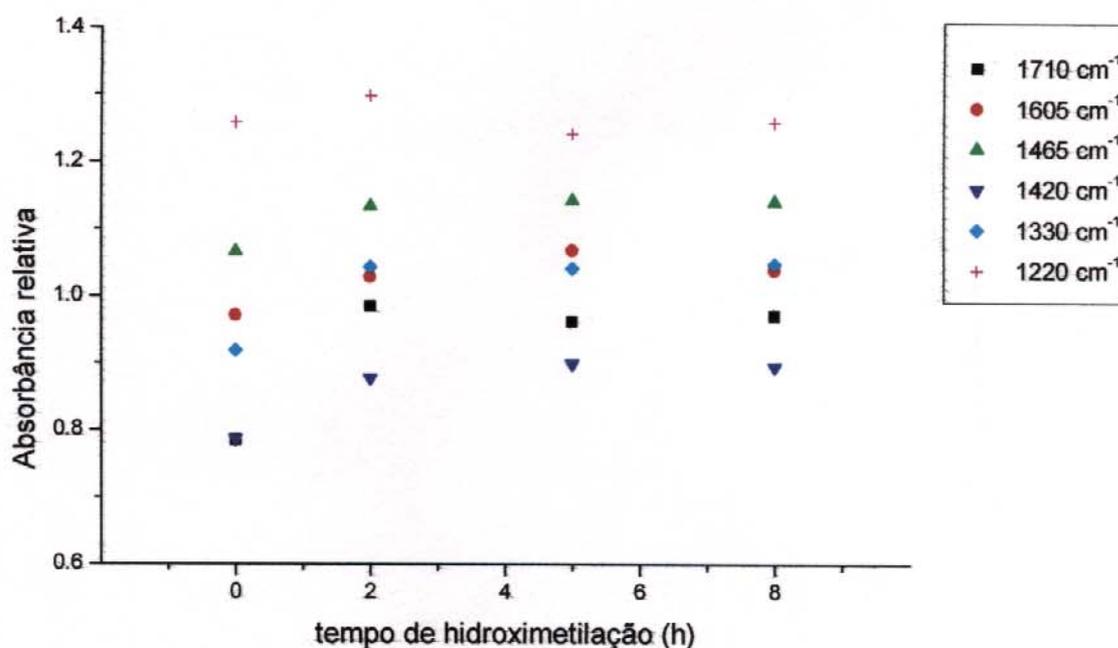


Figura 35: Absorbâncias relativas das bandas no IV das ligninas EAc hidroximetiladas em função do tempo de reação

As curvas obtidas revelam que entre 0 e 2 h há um aumento acentuado das absorbâncias das bandas. Posteriormente, com tempos de reação mais prolongados, as absorbâncias se mantêm constantes ou sofrem ligeiro decréscimo. Esse resultado indica que a adição de HCHO à lignina EAc se completa com 2 h de reação.

Para a lignina BAc, a cinética da adição de HCHO foi estudada por espectroscopia no IV para tempos de reação entre 15 min e 8 h. Os espectros no IV para as ligninas BAc hidroximetiladas são apresentados na figura 36.

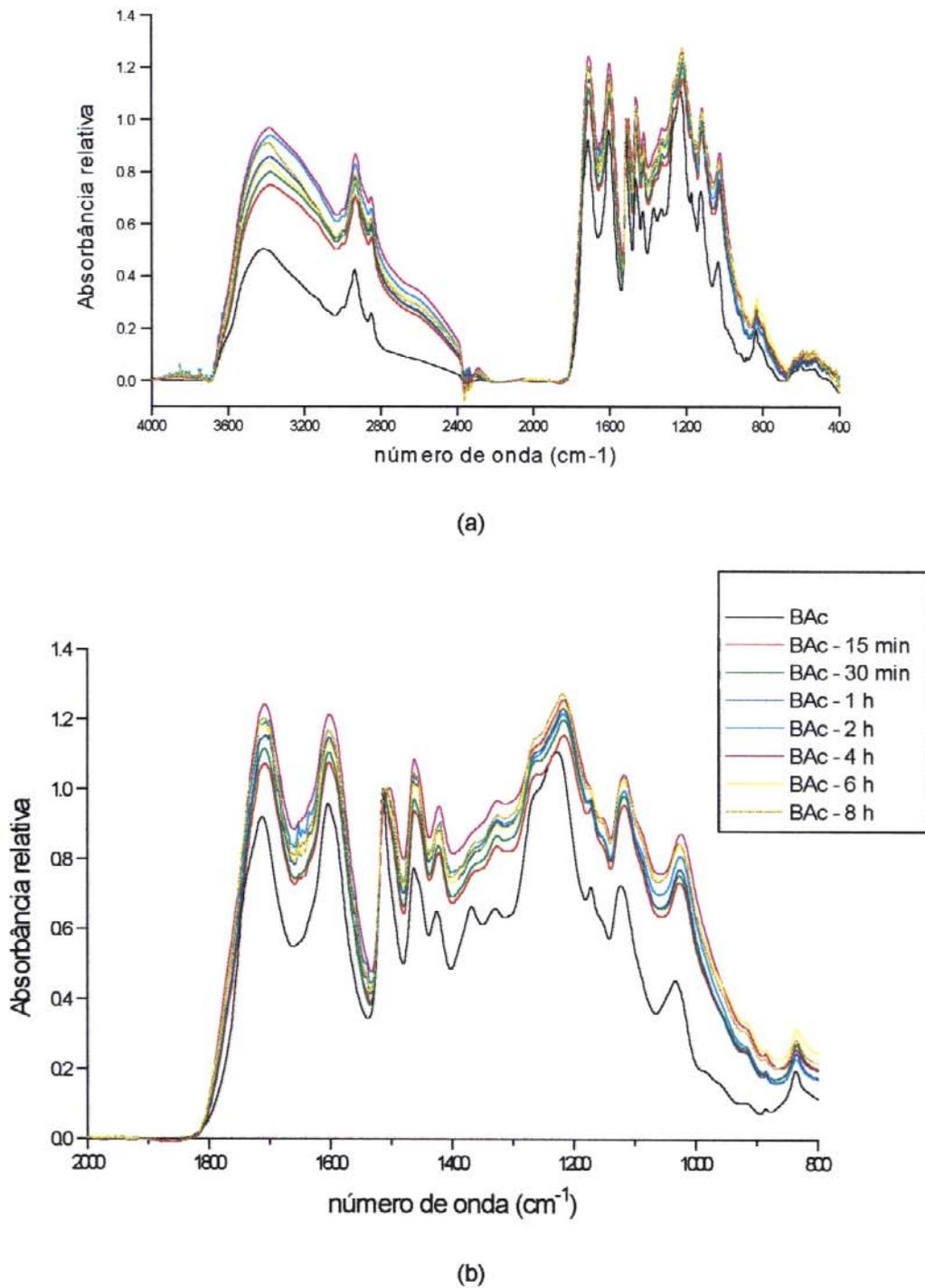


Figura 36: Espectros no IV da lignina BAc hidroximetilada com tempo de reação variando de 15 min a 8 h (a) espectro total e (b) ampliação da região de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$

Similarmente ao observado para a lignina EAc, nos espectros no IV das ligninas BAc hidroximetiladas há um aumento sistemático nas intensidades de todas as bandas em relação ao espectro da lignina BAc original, e não somente das bandas de deformação axial de ligações C-O ( $1400-1450\text{ cm}^{-1}$ ) e C-C (aproximadamente  $1220\text{ cm}^{-1}$ ). As absorbâncias relativas de cada banda de forte intensidade no espectro foram plotadas em função do tempo de hidroximetilação (figura 37).

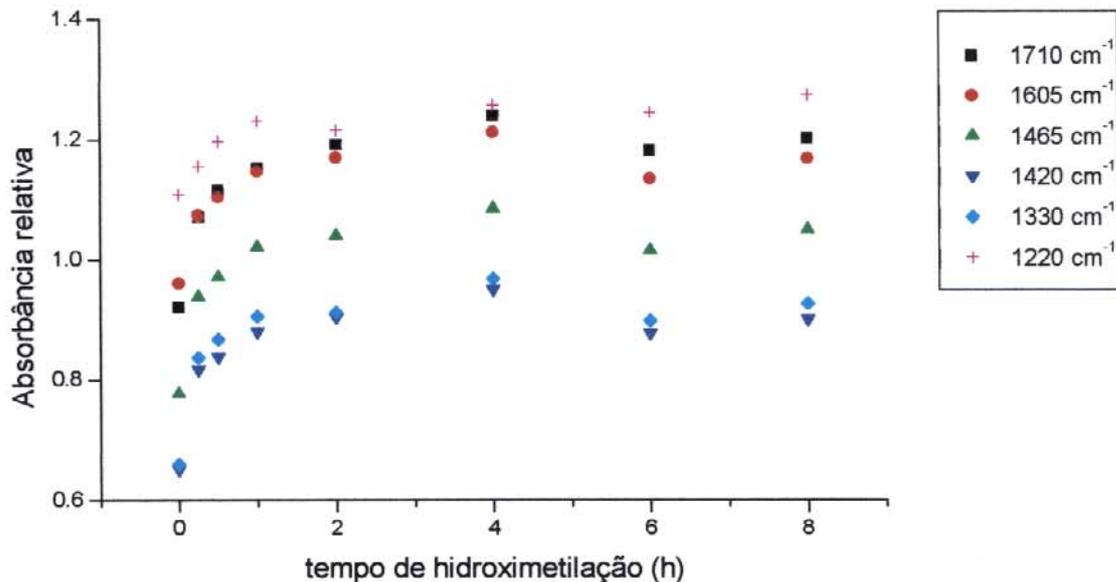


Figura 37: Absorbâncias relativas das bandas no IV da lignina BAc hidroximetilada em função do tempo de reação.

Pelas curvas obtidas, nota-se um aumento acentuado na intensidade de todas as bandas até 1 h de hidroximetilação. Após 1 h, a intensidade da absorbância da maioria das bandas aumenta de forma menos pronunciada. A partir de 4 h de reação, ocorre um pequeno decréscimo nas intensidades com tempos de reação mais prolongados, com exceção da banda a  $1220\text{ cm}^{-1}$ .

O decréscimo nas absorbâncias das bandas com tempos prolongados de reação, observado tanto na cinética da hidroximetilação de EAc como de BAc, pode ser explicado pela quebra de ligações dos grupos hidroximetil introduzidos ou pela conseqüente reticulação da lignina hidroximetilada. No primeiro caso pode ocorrer liberação de HCHO a partir da reação reversa à hidroximetilação. No segundo caso, após a adição de formaldeído praticamente se completar e mantendo-se o aquecimento

do meio reacional, os grupos  $\text{-CH}_2\text{OH}$  introduzidos passam a promover reações de reticulação, com formação de pontes  $\text{-CH}_2\text{-}$  e liberação de água (figura 13).

A segunda hipótese apresentada parece ser a mais provável. De todas as bandas observadas na figura 37, a única que ainda apresenta pequeno aumento de intensidade mesmo a 6 h e 8 h de hidroximetilação é a banda a  $1220\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às ligações C-C, enquanto as intensidades das bandas correspondentes a grupos oxigenados sofrem diminuição. Além disso, as bandas mais largas observadas nos espectros das ligninas com maior tempo de hidroximetilação são características de materiais macromoleculares com alta reticulação. Os desdobramentos de bandas observados nos espectros das ligninas hidroximetiladas também indicam que as novas ligações químicas formadas pelos grupos introduzidos são similares às existentes na macromolécula original, porém com absorção de energia diferenciada pelo ambiente químico.

Não há ainda explicação sobre a origem da incorporação de grupos carbonila durante a hidroximetilação, que leva a um aumento na absorbância das bandas a  $1710\text{ cm}^{-1}$  e  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Resíduos de formaldeído adsorvido, que aumentariam a intensidade da banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$ , são eliminados pelo procedimento de purificação e secagem a vácuo das ligninas hidroximetiladas e, portanto, não devem ser responsáveis pelo significativo aumento nas bandas de C=O.

Essa primeira forma de abordagem é caracterizada como uma análise univariada, na qual são selecionadas apenas as absorbâncias em alguns números de onda para o acompanhamento da reação.

No entanto, o aumento sistemático de todas as bandas no IV (colinearidade) levou ao uso da análise por componentes principais (PCA), onde todo o espectro é considerado. A PCA é um tratamento matemático de dados, com o objetivo de calcular vetores (componentes principais - PC) que expliquem a variância desses dados de forma simplificada [Beebe e Kowalski 1987].

Na **PCA**, os espectros de IV totais e os correspondentes tempos de reação são agrupados em uma matriz de dados **X**. Cada linha de **X** corresponde a um espectro de IV da lignina hidroximetilada a um certo tempo de reação. A matriz **X** é, então, desdobrada em um somatório do produto de dois vetores ( $t_n$  e  $p_n$ ), como esquematizado a seguir:

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\text{X = dados originais}}^{1870} \\
 \begin{array}{l} 8 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \boxed{t_1}^1 \\
 \begin{array}{l} 8 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \boxed{p_1}^{1870} \\
 \begin{array}{l} 1 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \boxed{t_2}^1 \\
 \begin{array}{l} 8 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \boxed{p_2}^{1870} \\
 \begin{array}{l} 1 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 + \dots +
 \begin{array}{c}
 \boxed{t_8}^1 \\
 \begin{array}{l} 8 \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \boxed{p_8}^{1870} \\
 \begin{array}{l} 1 \\ \hline \end{array}
 \end{array}$$

A matriz-coluna **t** corresponde aos *scores* e a matriz-linha **p**, aos *loadings*. Os *scores* são a projeção de cada ponto (espectro de IV em cada tempo de reação) na reta do componente principal, enquanto os *loadings* são os pesos de cada variável (absorbância) nessa reta [Beebe e Kowalski 1987]. Para a hidroximetilação da lignina BAc, por exemplo, a matriz-coluna possui 8 dados (tempo de reação de 0 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h e 8 h) e a matriz-linha possui 1870 dados (número de pontos do espectro de IV total). O primeiro componente principal ( $t_1$  x  $p_1$ ) é uma linha reta que melhor descreve os dados, ou seja, ele define a direção que explica o máximo de informação estatística contida nesses dados [Scarminio 1989]. Essa reta é ajustada de modo que as distâncias perpendiculares de cada ponto até ela sejam as menores possíveis. O próximo componente principal é ortogonal ao anterior e deve explicar a maior quantidade de informação não descrita pelo primeiro componente [Scarminio 1989]. Esse procedimento pode ser repetido até 8 vezes (número de colunas da matriz de dados **X**, correspondente ao número de espectros de IV em diferentes tempos de reação).

Os espectros de IV das ligninas EAc e BAc originais e hidroximetiladas foram centrados na média. Inicialmente, utilizou-se a **PCA** em todo o espectro de IV de cada lignina, pois, na análise univariada, a região acima de  $2200 \text{ cm}^{-1}$ , que inclui as absorções devidas ao estiramento da ligação O-H, havia sido desprezada. A tabela 13 apresenta os resultados da **PCA** calculados pelo programa MATLAB [1993].

Tabela 13: Resultados da análise por componentes principais dos espectros de IV das ligninas EAc e BAc hidroximetiladas com diferentes tempos de reação

PC	EAc		BAc	
	% da variância explicada pelo PC	% da variância explicada acumulativa	% da variância explicada pelo PC	% da variância explicada acumulativa
1	92,3	92,3	96,3	96,3
2	7,6	99,9	2,0	98,3
3	0,1	100,0	1,1	99,4
4	--	--	0,3	99,7
5	--	--	0,1	99,8
6	--	--	0,1	99,9
7	--	--	0,1	100,0

Como pode ser observado, apenas dois componentes principais (PC 1 e PC 2) descrevem mais de 98% da variância observada para os espectros de BAc e praticamente 100% da variância dos espectros de EAc. Isso significa que as 1870 variáveis (números de onda) podem ser explicadas quase totalmente por dois ou três vetores e que todos os espectros de IV das ligninas são muito semelhantes entre si.

O estudo qualitativo dos *loadings* das variáveis no primeiro e segundo componentes principais da análise de EAc e BAc permitiu uma avaliação dos números de onda mais significativos para os espectros estudados (figuras 38 e 39).

As figuras 38a e 39a mostram que as variáveis com maior *loading* (valores máximos, em módulo) correspondem justamente às absorções individuais descritas na análise univariada, destacando-se as absorbâncias a 1220  $\text{cm}^{-1}$ , 1605  $\text{cm}^{-1}$  e 1710  $\text{cm}^{-1}$ . A região de 3200  $\text{cm}^{-1}$  também possui um *loading* considerável, assim como as bandas a 1030  $\text{cm}^{-1}$  e 1120  $\text{cm}^{-1}$ , que haviam sido desconsideradas na análise univariada. No segundo PC (figuras 38b e 39b) as variáveis mais importantes são também as absorções a 1120  $\text{cm}^{-1}$ , 1220  $\text{cm}^{-1}$ , 1605  $\text{cm}^{-1}$  e a região de 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Esses resultados são concordantes com os obtidos na análise univariada dos espectros e mostram, ainda, que outras regiões anteriormente desconsideradas (por parecerem não se relacionar à reação estudada) têm um peso significativo quando se analisa o espectro total.

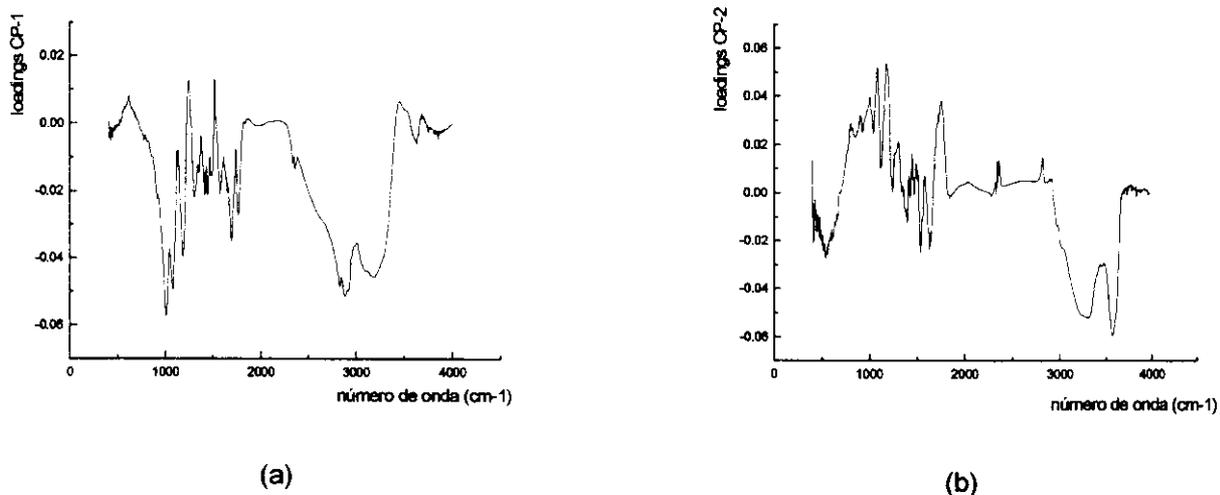


Figura 38: *Loadings* do PC 1 (a) e do PC 2 (b) na análise de componentes principais da hidroximetilação da lignina EAc por espectroscopia no IV

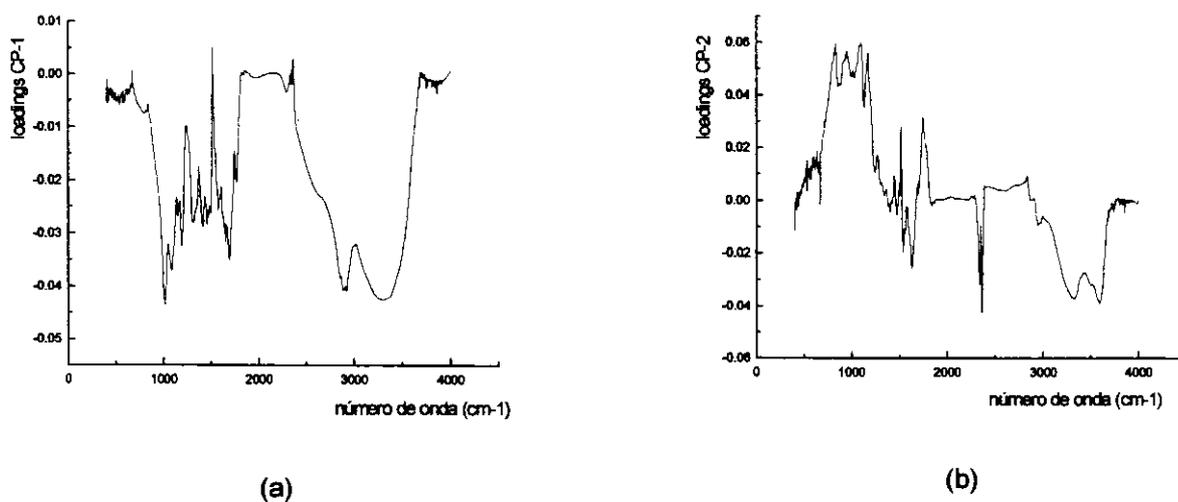


Figura 39: *Loadings* do PC 1 (a) e do PC 2 (b) na análise de componentes principais da hidroximetilação da lignina BAc por espectroscopia no IV

Os gráficos dos *scores* do primeiro e segundo componentes principais como função do tempo de hidroximetilação foram obtidos para as ligninas EAc e BAc (figuras 40 e 41).

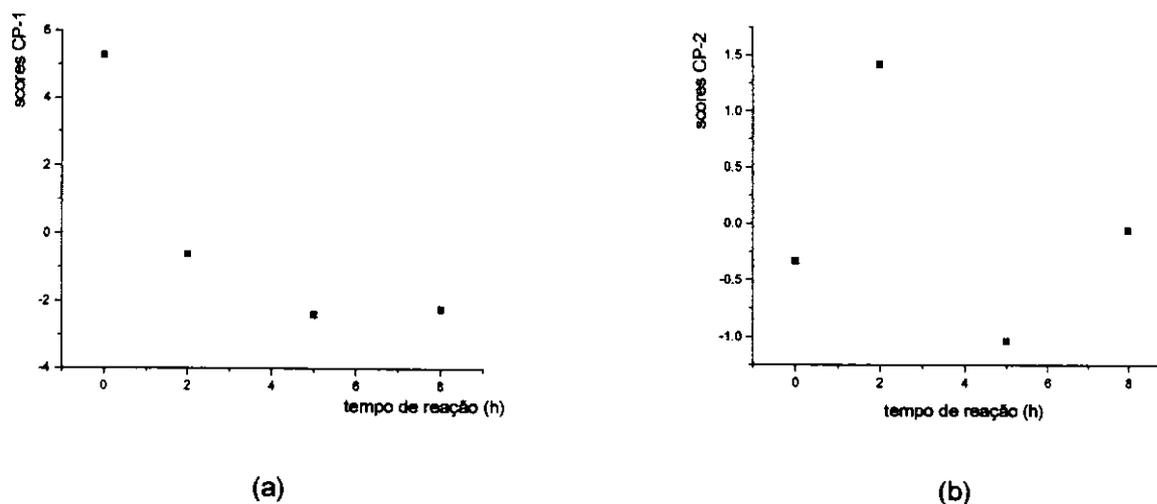


Figura 40: Scores do PC 1 e do PC 2 dos espectros de IV totais em função do tempo de hidroximetilação da lignina EAc

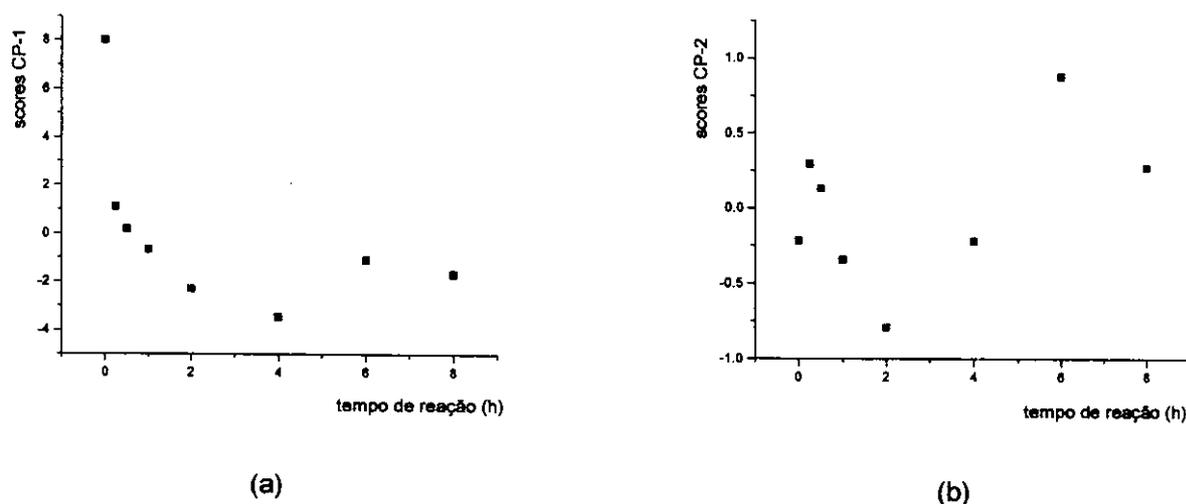


Figura 41: Scores do PC 1 (a) e do PC 2 (b) dos espectros de IV totais em função do tempo de hidroximetilação da lignina BAç

No gráfico da figura 40a observa-se uma estabilização nos valores dos *scores* do primeiro componente principal entre 2 h e 5 h de reação da lignina EAc, significando que a hidroximetilação praticamente se completa nesse período. Esse resultado complementa o da análise univariada, que mostra um decréscimo na absorvância das

bandas a  $1220\text{ cm}^{-1}$  e  $1710\text{ cm}^{-1}$  e estabilização das demais bandas após 2 h de reação. O gráfico da figura 41a leva à conclusão idêntica à da análise univariada dos espectros da lignina BAc, apresentando um mínimo com 4 h de reação, que indica que a hidroximetilação se encerra neste ponto. Os scores do PC 2 para os espectros das ligninas EAc ou BAc não apresentam uma correlação com o tempo de hidroximetilação. Os valores dispersos observados nos gráficos 40b e 41b mostram menor significância do PC 2 para a análise realizada, já evidenciada pelos valores da tabela 13.

As regiões de  $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  e acima de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem principalmente às absorções devidas ao estiramento das ligações C-H e O-H, respectivamente, são normalmente desconsideradas em análises de espectros de IV de materiais lignocelulósicos, devido principalmente à presença inevitável de umidade. Efetuou-se uma PCA nos espectros descontando-se essa região, ou seja, utilizando-se apenas a região de  $500\text{ a }1800\text{ cm}^{-1}$ . Como pode ser observado pelos gráficos dos scores do PC 1 e do PC 2 para ambas as ligninas (figuras 42 e 43), o resultado foi muito semelhante ao obtido anteriormente pela análise univariada. Para a lignina EAc observou-se uma estabilização no gráfico dos scores do PC 1 com 2 h de reação e para a lignina BAc observou-se um mínimo com 4 h de reação. O resultado para BAc é concordante também com o observado para a PCA do espectro de IV total.

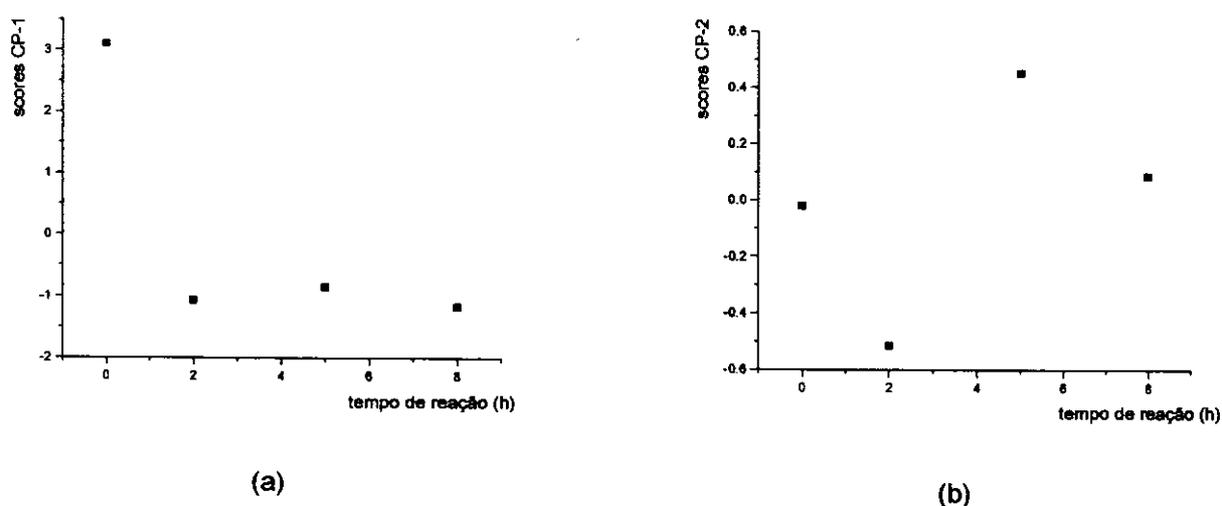


Figura 42: Scores do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de  $500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina EAc

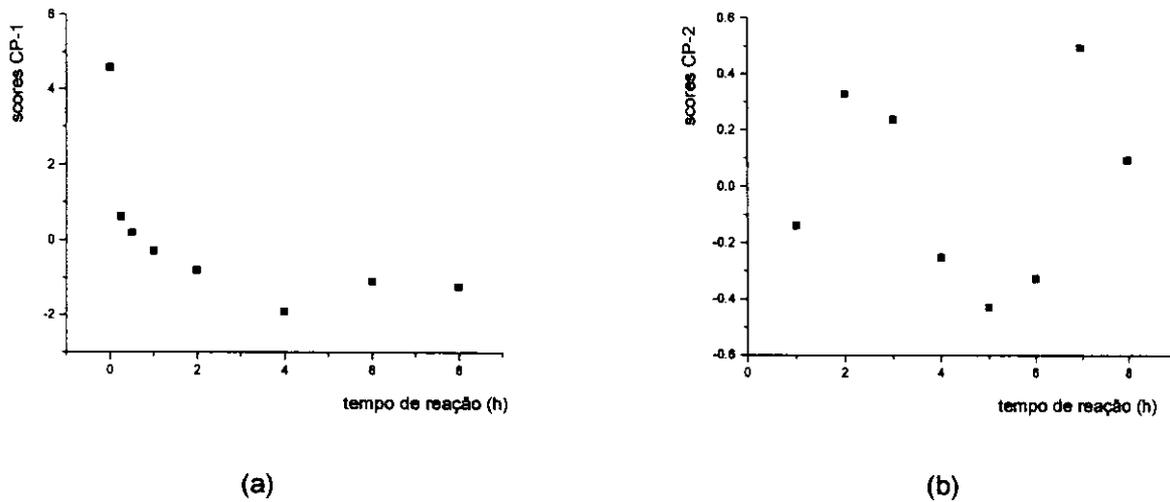


Figura 43: Scores do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de 500-1800  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina BAC

Um fato interessante é que resultados semelhantes aos obtidos com o espectro total e com a região de 500 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser obtidos também quando se considera apenas a região entre 2200  $\text{cm}^{-1}$  e 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Os gráficos dos scores do PC 1 e do PC 2 em função do tempo de hidroximetilação de EAc e BAc são mostrados nas figuras 44 e 45, respectivamente.

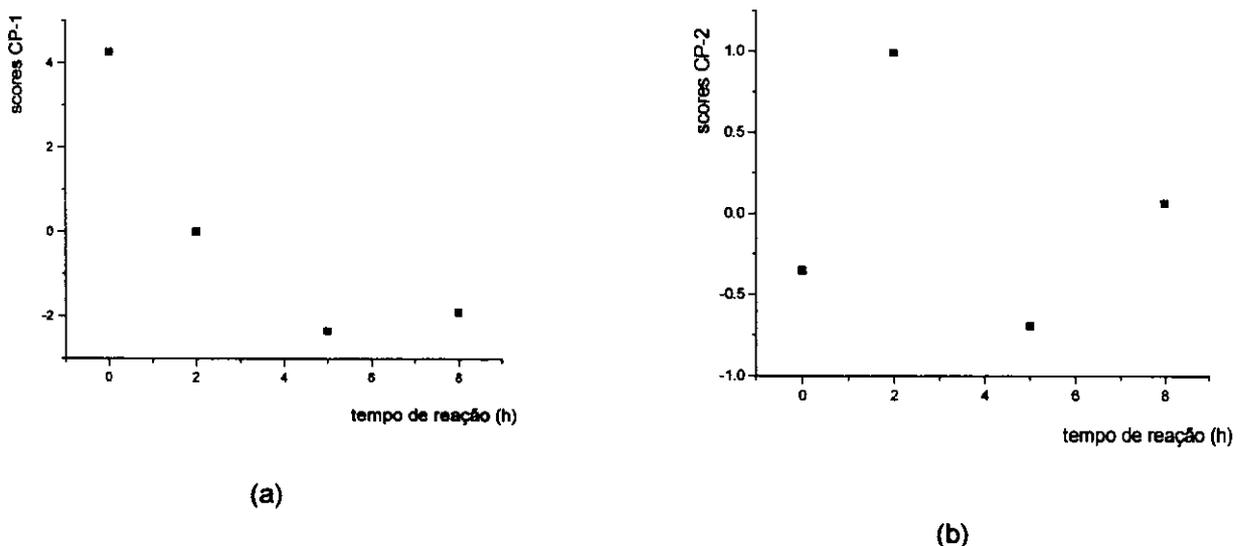


Figura 44: Scores do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de 2200-3800  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina EAc

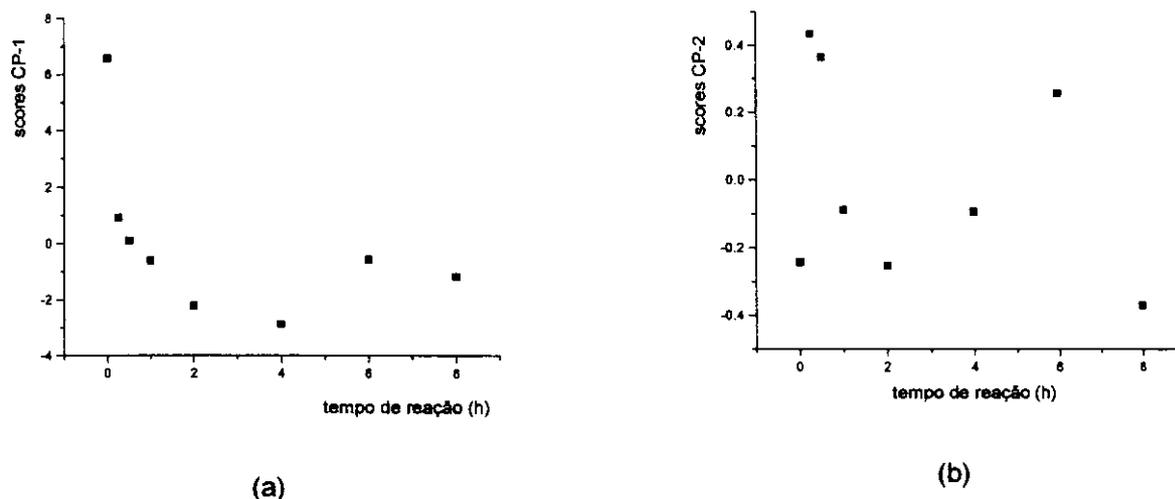


Figura 45: Scores do PC 1 (a) e do PC 2 (b) da região de 2200-3800  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros de IV em função do tempo de hidroximetilação da lignina BAc

Para a lignina BAc, novamente a curva do *score* do PC 1 apresenta uma inflexão a 4 h, um resultado idêntico ao obtido quando a PCA foi aplicada ao espectro total e à região de 500-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Para a lignina EAc, o gráfico do *score* do PC 1 para a região de 2200-3800  $\text{cm}^{-1}$  é idêntico ao do espectro total e, embora seja similar ao *score* do PC 1 da região de 500-1800  $\text{cm}^{-1}$ , não se pode afirmar em qual tempo de reação ocorre a inflexão da curva. A utilização de apenas 4 pontos para os cálculos de PCA foi insuficiente para se agrupar todas as informações em apenas um PC. A tendência geral pode ser estudada, mas a inflexão da curva pode ser avaliada apenas com um conjunto maior de dados.

Assim, conclui-se que a PCA pode ser usada como um método seguro e mais rápido do que a análise univariada no estudo da cinética da reação de hidroximetilação das ligninas, utilizando-se todo o espectro de IV, por aumentar a razão sinal/ruído. Mesmo regiões do espectro antes consideradas não-significativas (como a região acima de 2800  $\text{cm}^{-1}$ ) podem ser usadas indistintamente nesse estudo, levando aos mesmos resultados. A reação de hidroximetilação não possui um comportamento linear, apresentando uma inflexão por volta de 4 h, com posterior diminuição de grupos funcionais devido provavelmente a reações de condensação e perda de água.

As ligninas EAc, EFo, BAc e BFo hidroximetiladas, com um tempo de reação de 2 h, foram caracterizadas por análise termogravimétrica. Os termogramas obtidos são mostrados na figura 46.

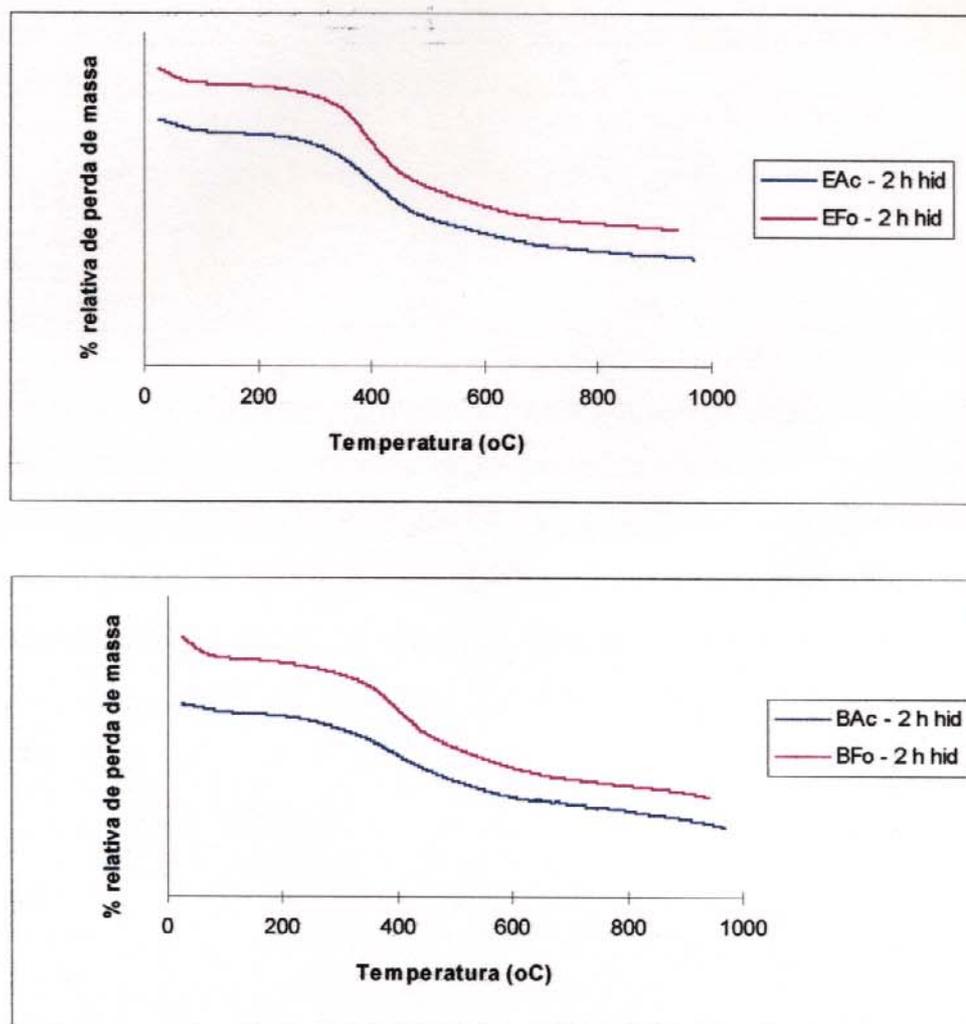


Figura 46: Termogramas das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo hidroximetiladas com 2 h de reação

As ligninas hidroximetiladas mostram um comportamento térmico similar ao das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo originais, com a perda de massa devido à degradação térmica ocorrendo em uma única etapa principal. As ligninas hidroximetiladas, no entanto, apresentaram maior estabilidade térmica do que as respectivas ligninas originais. Tanto as temperaturas de início da degradação térmica ( $T_i$ ) como as temperaturas de máximo da perda de massa ( $T_m$ ) das ligninas hidroximetiladas são

superiores às das ligninas originais (item 4.1). A tabela 14 mostra as temperaturas  $T_i$  e  $T_m$  e as porcentagens de perda de massa a  $700^\circ\text{C}$  (final da principal etapa de reações térmicas) e  $900^\circ\text{C}$  (final da análise).

Tabela 14: Resultados da análise termogravimétrica das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo após 2 h de hidroximetilação

Ligninas	$T_i$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	Valores de perda de massa	
			até $700^\circ\text{C}$	até $900^\circ\text{C}$
EAc - 2 h hid	250	400	51	55
EFo - 2 h hid	260	391	56	60
BAc - 2 h hid	200	391	53	61
BFo - 2 h hid	220	394	56	61

Os valores de porcentagem de perda de massa até  $900^\circ\text{C}$  mostram que as ligninas hidroximetiladas foram menos pirolisadas do que as respectivas ligninas originais (tabela 9). As ligninas EFo e BFo hidroximetiladas (2 h) não apresentaram perda de massa significativa entre  $700^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , como ocorre com as ligninas EFo e BFo originais entre  $600^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . A maior resistência à pirólise das ligninas Formacell hidroximetiladas é resultado do aumento do grau de condensação, decorrente da hidroximetilação.

#### 4.4 - Hidroximetilação das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo e suas respectivas frações: estudo por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para avaliar a reatividade e a possível vantagem do fracionamento das ligninas frente à hidroximetilação, a reação das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo e de cada uma de suas frações com HCHO sob catálise básica foi acompanhada por DSC dinâmico. É importante observar que a reação foi realizada em uma panelinha de aço inoxidável hermeticamente fechada, para que não ocorresse perda de HCHO e H<sub>2</sub>O durante o aquecimento no calorímetro. Além de modificar a proporção de componentes na mistura reacional, os processos de volatilização de HCHO e H<sub>2</sub>O são altamente endotérmicos, o que mascararia os sinais de variação de entalpia devido às demais reações que ocorrem na mesma faixa de temperatura. As figuras 47 a 50 apresentam os termogramas por DSC obtidos para a hidroximetilação das ligninas e suas respectivas frações.

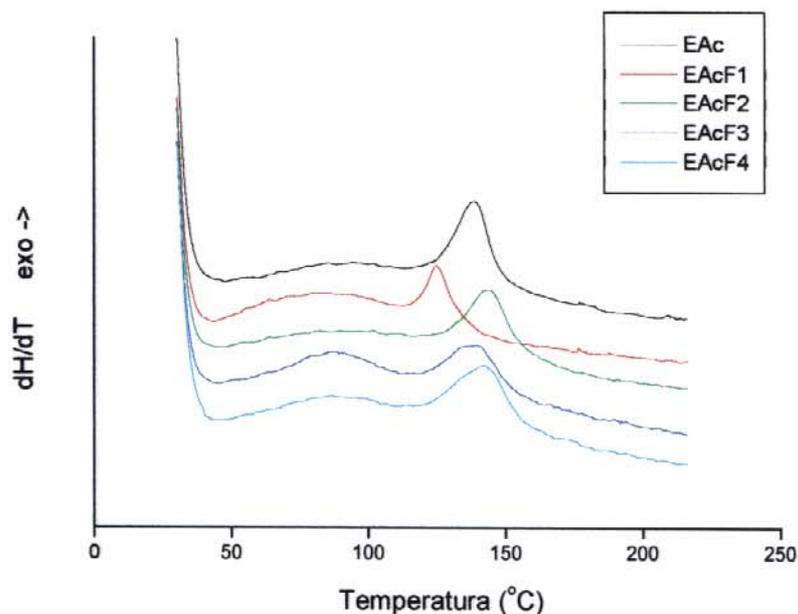


Figura 47: Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina EAc e suas frações

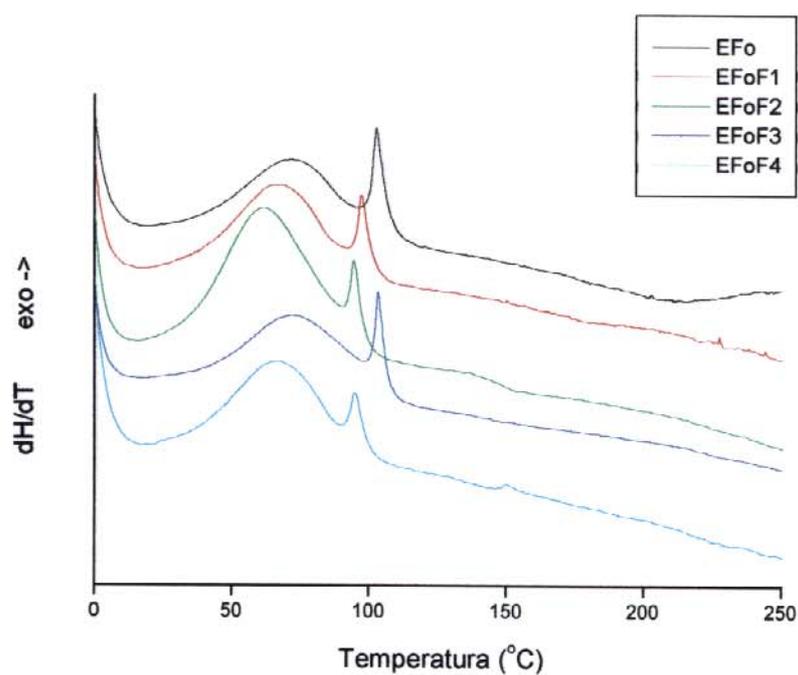


Figura 48: Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina EFO e suas frações

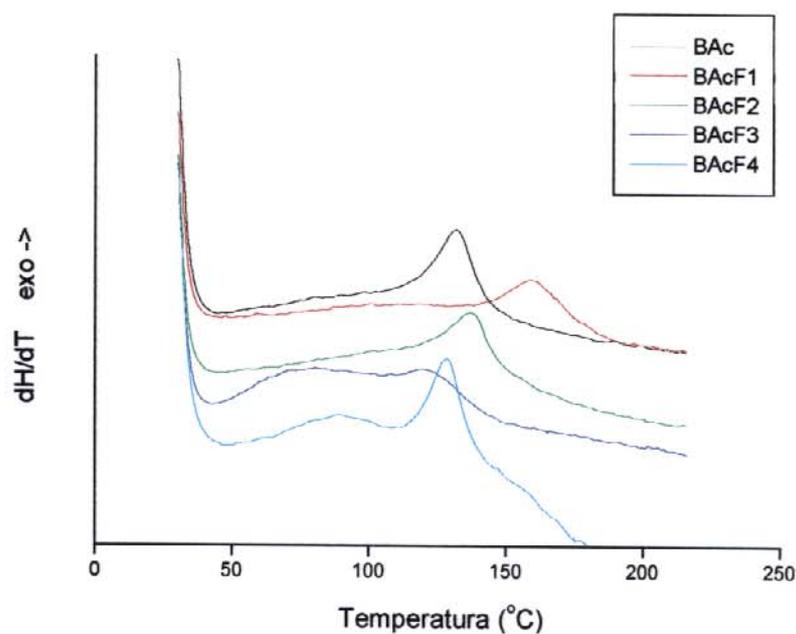


Figura 49: Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina BAc e suas frações

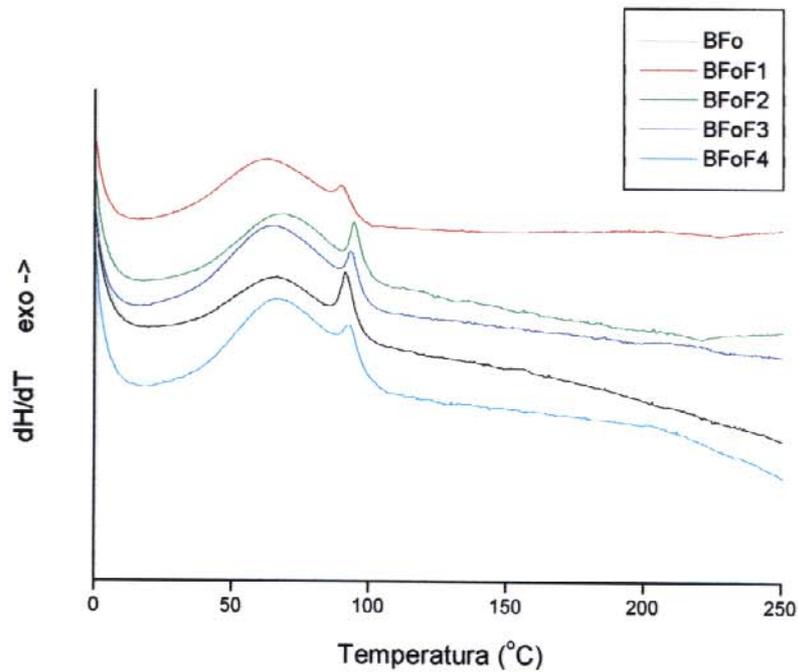
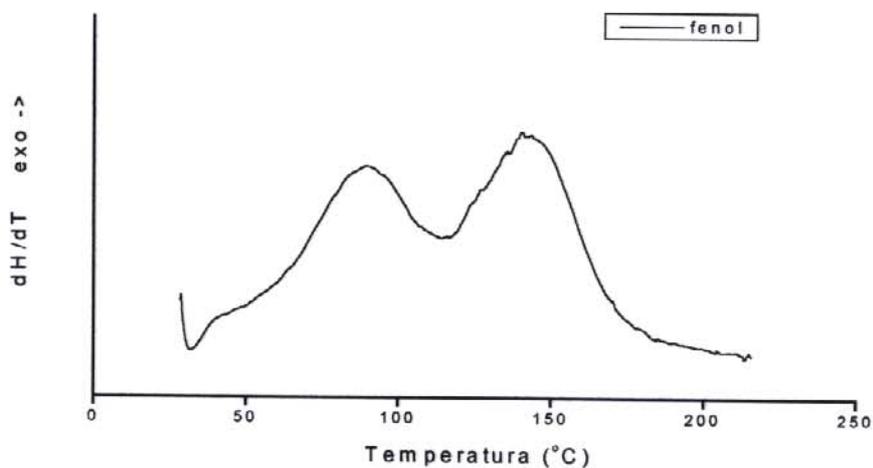
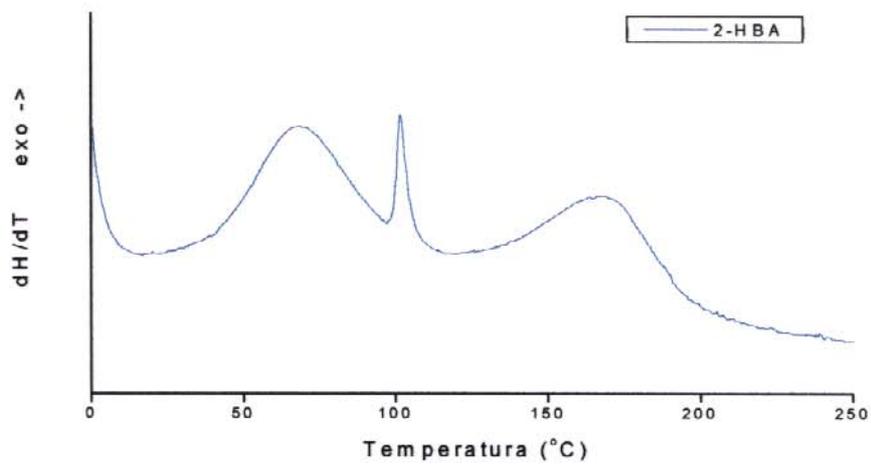


Figura 50: Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação da lignina BFo e suas frações

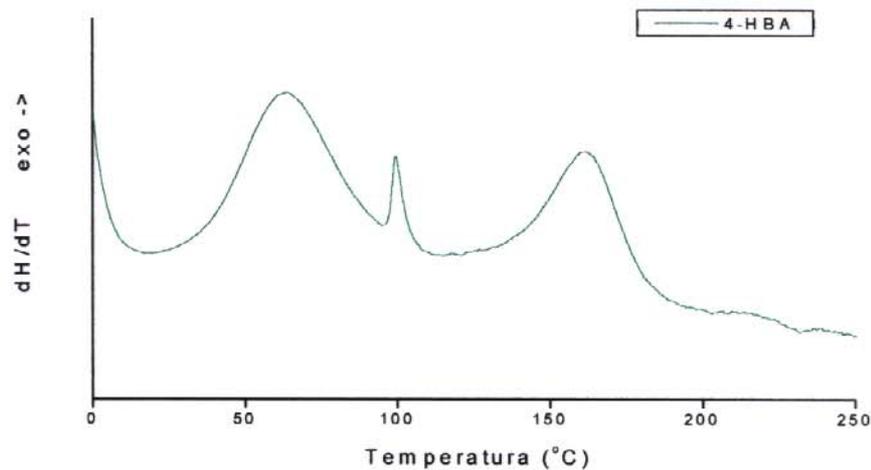
As mesmas condições de hidroximetilação das ligninas foram utilizadas para o fenol e para os álcoois 2-hidroxibenzílico (2-HBA) e 4-hidroxibenzílico (4-HBA). Os termogramas DSC obtidos no acompanhamento da hidroximetilação dos três compostos são apresentados na figura 51.



(a)



(b)



(c)

Figura 51: Acompanhamento por calorimetria diferencial de varredura (dinâmica) das reações de hidroximetilação do fenol (a), álcool 2-hidroxibenzílico (b) e álcool 4-hidroxibenzílico (c)

Dois processos exotérmicos são observados com o aumento da temperatura. O pico largo exotérmico com centro na faixa de 60°C a 90°C é relacionado à adição de formaldeído às ligninas ou aos compostos fenólicos. O segundo pico exotérmico, que apresenta máximo em temperaturas entre 90°C e 160°C, é relacionado à reação de

reticulação, ou seja, à reação entre um grupo  $-CH_2OH$  e um carbono em uma posição reativa livre de outro anel aromático ou entre dois grupos hidroximetil, com formação de pontes metileno entre as unidades (figura 9).

O fato dos dois processos exotérmicos ocorrerem numa larga faixa de temperatura possui duas explicações: as possibilidades de reação em diferentes posições reativas e a variação na velocidade de reação em diferentes temperaturas.

O fenol possui três posições reativas livres e os álcoois hidroxibenzílicos, duas. A reatividade difere para cada posição e diminui com o aumento do grau de substituição no anel [Pizzi 1983]. Na lignina, como já citado, as substituições podem acontecer nas posições 3 ou 5 livres do anel ou na cadeia propânica (em posições vizinhas a grupos  $C=O$  e tendo um  $H \alpha$ ).

A reação de hidroximetilação se inicia mesmo à temperatura ambiente, embora com baixa taxa de conversão quando o sistema reacional não é pressurizado. Sebenik e col. [1974] mostraram que na hidroximetilação do fenol sob catálise básica as espécies dominantes a  $87^\circ C$  são o próprio fenol e o *o*-hidroximetilfenol (álcool 2-hidroxibenzílico).

Pelo DSC obtido para o fenol (figura 51a), nota-se que os processos exotérmicos de hidroximetilação e de reticulação são distintos e que a hidroximetilação continua a ocorrer mesmo acima de  $100^\circ C$ , quando o processo de reticulação se inicia. Para os álcoois 2-HBA e 4-HBA e para algumas ligninas, os dois processos são menos distintos, ocorrendo uma maior sobreposição dos picos exotérmicos. A temperatura de reticulação de compostos *o*-hidroximetilfenólicos foi confirmada pelo DSC de uma mistura de 2-HBA, NaOH e água, que mostrou apenas um pico exotérmico com máximo em  $170^\circ C$ . Entretanto, na presença do formaldeído, os álcoois 2-HBA e 4-HBA apresentaram ainda um pico exotérmico a cerca de  $100^\circ C$ , que pode ser resultado de processos distintos de reticulação, ainda pouco esclarecidos. Uma possível explicação seria a formação de pontes dimetileno-éter (figura 15) no início da reticulação, favorecidas pela presença de posições já substituídas no anel fenólico e pelo fato do sistema ser pressurizado.

Para os álcoois 2-HBA e 4-HBA, para as ligninas EFO, BFO e suas frações, a hidroximetilação praticamente se encerra a  $100^\circ C$ , apresentando um pico exotérmico

largo, mas bem definido. Por outro lado, para as ligninas EAc, BAc e suas frações, observam-se picos muito largos, provavelmente devido à maior heterogeneidade dessas ligninas em relação à distribuição de massa molar.

Embora os processos exotérmicos da reticulação sejam bem definidos para todas as ligninas (com exceção de BAc-F3), para as ligninas Acetosolv observam-se ainda picos largos e a temperaturas mais altas, enquanto para as ligninas Formacell, os picos são estreitos (devido à uma maior taxa de conversão no processo de hidroximetilação) e ocorrem a temperaturas relativamente baixas. Isso indica a maior facilidade das ligninas Formacell em reagir com HCHO, no sistema estudado.

A tabela 15 apresenta as temperaturas dos picos exotérmicos correspondentes à hidroximetilação e à reticulação das ligninas EAc, EFo, BAc, BFo e respectivas frações e dos compostos fenólicos mononucleares.

Tabela 15: Temperaturas dos máximos dos picos de hidroximetilação e de reticulação das ligninas EAc, EFo, BAc, BFo e suas respectivas frações, do fenol e dos álcoois 2-HBA\* e 4-HBA\*, determinadas por DSC ( $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Ligninas ou composto fenólico mononuclear	$T^{\text{hid}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T^{\text{retic}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
EAc	85	139
EAc-F1	79	125
EAc-F2	82	144
EAc-F3	87	139
EAc-F4	85	142
EFo	71	103
EFo-F1	66	97
EFo-F2	61	94
EFo-F3	71	103
EFo-F4	65	95
BAc	largo	132
BAc-F1	largo	160
BAc-F2	largo	139
BAc-F3	largo	123
BAc-F4	89	128
BFo	64	92
BFo-F1	62	90
BFo-F2	69	95
BFo-F3	66	93
BFo-F4	65	93
Fenol	88	143
2-HBA*	66	101/169
4-HBA*	63	99/162

\* 2-HBA e 4-HBA = álcoois 2-hidroxibenzílico e 4-hidroxibenzílico, respectivamente

Para as ligninas EAc e BAc e suas respectivas frações, nota-se que as temperaturas de máximo dos picos de reação das frações tendem a distribuir-se ao redor das temperaturas dos picos da lignina original. Esse resultado não pode, no entanto, ser correlacionado às distribuições de massa molar de cada lignina e frações consideradas. Para EAc, por exemplo, as temperaturas de reticulação mais altas são observadas para as frações de maior massa molar média (F2 e F4) e a menor temperatura de reticulação é observada para a fração de menor  $\overline{M}_w$  (F1). Para BAc observa-se o inverso, com a fração F1, de menor  $\overline{M}_w$ , apresentando maior temperatura de reticulação. Para EFo e BFo, tanto as temperaturas de hidroximetilação como as de reticulação são muito próximas entre as frações e a respectiva lignina original, apesar das frações EFo-F4 e BFo-F4 apresentarem  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$  bem superiores aos das demais frações de cada lignina.

A partir dos termogramas obtidos por DSC foram também determinadas a variação de entalpia ( $\Delta H$ ), a energia de ativação aparente ( $E_a$ ) e a ordem de reação ( $n$ ) para cada um dos processos exotérmicos envolvidos. A variação de entalpia para a hidroximetilação ( $\Delta H^{\text{hid}}$ ) e para a reticulação ( $\Delta H^{\text{retic}}$ ) foram calculadas a partir da equação 23.

$$\Delta H = \frac{A}{m} \cdot Mm \quad (\text{eq. 23})$$

onde:  $\Delta H$  = entalpia do processo ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$A$  = área sob a curva do pico, ajustado a uma gaussiana (mJ)

$m$  = massa da amostra analisada (mg)

$Mm$  = massa molar dos compostos fenólicos mononucleares ou da unidade  $C_9$  das ligninas ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

A energia de ativação aparente e a ordem de reação para cada um dos processos foram determinadas pela equação 24, obtida a partir da equação de Arrhenius [Borchardt e Daniels 1957, Sebenik e col. 1974], através de uma regressão multivariada. Os valores obtidos são apresentados na tabela 16.

$$\ln \frac{dH/dT}{\Delta H_{tot}} = \ln k_0 + E_a \frac{1}{-RT} + n \ln \frac{\Delta H_r}{\Delta H_{tot}} \quad (\text{eq 24})$$

onde:  $dH/dT$  = altura da curva na temperatura T

$\Delta H_{tot}$  = área total do pico

$E_a$  = energia de ativação aparente, em  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

T = temperatura, em K

$\Delta H_r$  = área sob a curva entre a temperatura T e o final do pico

n = ordem de reação

$k_0$  = constante de velocidade da reação, em  $\text{s}^{-1}$

R = constante do gás perfeito, em  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

O  $\Delta H^{\text{hid}}$  é da mesma ordem de grandeza para o fenol, os álcoois hidroxibenzílicos e as ligninas, mostrando que os produtos hidroximetilados têm estabilidade similar. Se, por um lado, a presença dos grupos metoxila e da cadeia propânica como substituintes certamente diminuem as possibilidades de introdução do grupo hidroximetil nas posições reativas do anel fenólico, as possibilidades de reação em posições da cadeia propânica parecem permitir que a lignina reaja com o formaldeído com extensão similar à dos compostos fenólicos mononucleares.

Embora fosse esperado que as ligninas BAc e BFo reagissem mais com HCHO do que EAc e EFo, devido à maior presença de unidades H, os valores de  $\Delta H^{\text{hid}}$  são similares para todas as ligninas, o que confirma observações anteriores da maior frequência de estruturas  $\alpha$ -O-4/ $\beta$ -5 e C-5/C-5 (figura 22) nas ligninas de bagaço. Os valores de  $\Delta H^{\text{hid}}$  são próximos para as ligninas originais e as respectivas frações, indicando que o processo de fracionamento não foi vantajoso em relação à hidroximetilação.

Tabela 16: Resultados de  $\Delta H$ ,  $E_a$  e  $n$  para as reações de hidroximetilação (hid) e reticulação (retic) das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo e das respectivas frações, do fenol e dos álcoois 2-HBA e 4-HBA, determinados por DSC

	Mm <sup>#</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )*	$\Delta H^{hid}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )*	$E_a^{hid}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )*	$n^{hid}$	$\Delta H^{retic}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )*	$E_a^{retic}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )*	$n^{retic}$
EAc	202,6	-6,7	46,7	1,5	-4,2	255	1,4
EAc-F1	206,1	-8,2	48,2	1,4	-2,5	338	1,7
EAc-F2	203,9	-8,0	42,7	1,6	-4,0	224	1,3
EAc-F3	206,4	-6,5	62,4	1,3	-4,9	149	1,3
EAc-F4	196,2	-5,8	51,5	1,4	-4,9	150	1,3
EFo	192,3	-14,9	64,7	1,6	-2,1	320	1,6
EFo-F1	193,6	-15,2	70,6	1,6	-1,4	339	1,7
EFo-F2	194,4	-20,9	67,1	1,5	-1,4	315	1,6
EFo-F3	194,6	-17,6	62,5	1,5	-1,6	442	1,5
EFo-F4	196,5	-12,1	69,4	1,6	-0,8	350	1,7
BAc	186,2	-5,7	55,2	1,4	-3,8	218	1,4
BAc-F1	188,4	-7,8	40,9	1,3	-4,2	177	1,4
BAc-F2	191,6	-9,9	49,9	1,4	-3,2	211	1,3
BAc-F3	192,8	-6,8	69,4	1,5	-5,6	112	1,6
BAc-F4	188,3	-6,6	59,4	1,4	-4,3	264	1,6
BFo	182,6	-9,6	72,6	1,6	-1,3	276	1,6
BFo-F1	179,6	-13,4	68,1	1,6	-0,7	279	1,7
BFo-F2	179,4	-12,5	69,6	1,6	-0,9	374	1,7
BFo-F3	180,9	-16,0	66,8	1,6	-0,9	316	1,6
BFo-F4	180,0	-12,5	69,5	1,6	-0,9	228	1,6
Fenol	94	-10,9	52,7	1,3	-9,6	102	1,4
2-HBA**	124,1	-9,7	76,7	1,5	-0,8/-10,6	nd	nd
4-HBA**	124,1	-10,2	73,2	1,5	-0,6/-8,9	nd	nd

# Mm = massa molar dos compostos fenólicos mononucleares ou da unidade C<sub>9</sub> da lignina

\* para as ligninas foi considerado o respectivo valor de massa da unidade C<sub>9</sub>

\*\* 2-HBA e 4-HBA = álcoois 2-hidroxibenzílico e 4-hidroxibenzílico, respectivamente.

nd = não determinado

Ao contrário do observado para a hidroximetilação, o  $\Delta H^{retic}$  indica que os produtos de reticulação do fenol e dos álcoois 2-HBA e 4-HBA são mais estáveis do que os produtos de reticulação das ligninas. A menor estabilidade das ligninas após a reticulação deve ser resultado da repulsão estérica entre os grupos volumosos que fazem parte da macromolécula e que não estão presentes nos compostos fenólicos mononucleares. Entre as ligninas e suas respectivas frações observou-se pouca variação nos valores de  $\Delta H^{retic}$ .

A etapa de reticulação apresenta uma energia de ativação superior à observada para o processo de hidroximetilação. O processo de início da cura transforma um líquido viscoso em um gel elástico (gelificação) [Prime 1981a]. Portanto, a energia envolvida na cura é resultante tanto da quebra e formação de ligações como do processo de difusão no gel.

As ligninas originais e suas respectivas frações possuem  $E_a^{\text{retic}}$  maior do que a  $E_a^{\text{retic}}$  para o fenol. A estrutura macromolecular da lignina, apesar de interferir pouco na reação de hidroximetilação, deve dificultar principalmente as reações de reticulação. Em comparação ao fenol, essa dificuldade pode ser explicada pela diferença de acessibilidade dos grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  reticulantes, presentes em moléculas distintas (ou fragmentos distintos, no caso das ligninas). Além da maior energia envolvida na reticulação "intermolecular", na estrutura globular da macromolécula de lignina pode ocorrer também reticulação "intramolecular", ou seja, dentro de um mesmo fragmento. Essa reticulação "intramolecular" geraria uma mudança conformacional no fragmento, propiciando repulsão estérica, o que também aumentaria o valor de  $E_a^{\text{retic}}$  das ligninas.

Em relação aos valores relativamente altos de energia de ativação determinados para a reticulação de algumas amostras é necessário lembrar que a falta de exatidão na determinação de parâmetros cinéticos a partir do DSC dinâmico é intrínseca do método. Apesar da vantagem de se determinar os dados cinéticos a partir de um único experimento, na prática essa técnica tem se mostrado exata apenas para reações de primeira ordem [Prime 1981b]. Para a maioria das reações esse método superestima a energia de ativação e o fator pré-exponencial ( $\ln k_0$ ), quando comparados aos valores obtidos por uma série de experimentos isotérmicos.

#### 4.5 - Ligninas EAc, EFo, BAc e BFo como componentes em resinas fenólicas do tipo resol

Nos primeiros experimentos de síntese de resinas lignina-fenol-formaldeído com EAc ou BAc, estudou-se de forma univariada o efeito da substituição parcial de fenol por lignina. Além disso, foram preparadas resinas com uma quantidade fixa das ligninas EFo ou BFo e uma resina fenol-formaldeído sem lignina. As razões lignina/fenol e os resultados obtidos de tempo total de síntese ( $t_{total}$ ), viscosidade final ( $\eta_{final}$ ), tempo de gelificação a 90°C e teores de álcali livre e de formaldeído livre para as resinas preparadas são apresentados na tabela 17.

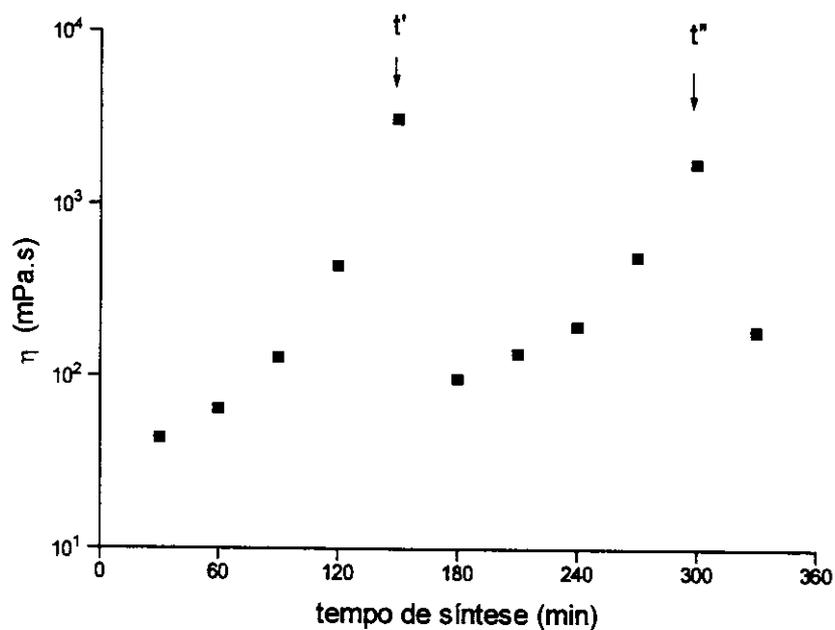
Tabela 17: Resultados da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo ou não ligninas EAc, EFo, BAc e BFo (razão HCHO/NaOH/fenólicos 2,2:1:1 e 44,8% de sólidos).

Resina	Lignina	razão molar lignina/fenol	$t_{total}$ (min)	$\eta_{final}$ (mPa.s)	$t_{gelificação}$ (min)	álcali livre (%)	HCHO livre (%)
R1	--	--	330	182	78	5,5±0,2	1,0±0,1
R2	EAc	1/3	220	137	95	5,5±0,2	0,5±0,1
R3	EAc	1/2	80	82	143	4,9±0,2	0,3±0,1
R4	EAc	1/1	60	438	41	4,2±0,2	1,0±0,1
R5	EFo	1/2	180	274	112	nd	nd
R6	BAc	1/3	140	110	124	5,1±0,2	0,4±0,1
R7	BAc	1/2	100	197	77	5,0±0,2	0,3±0,1
R8	BAc	1/1	80	394	43	4,3±0,2	0,5±0,1
R9	BFo	1/2	180	197	96	nd	nd

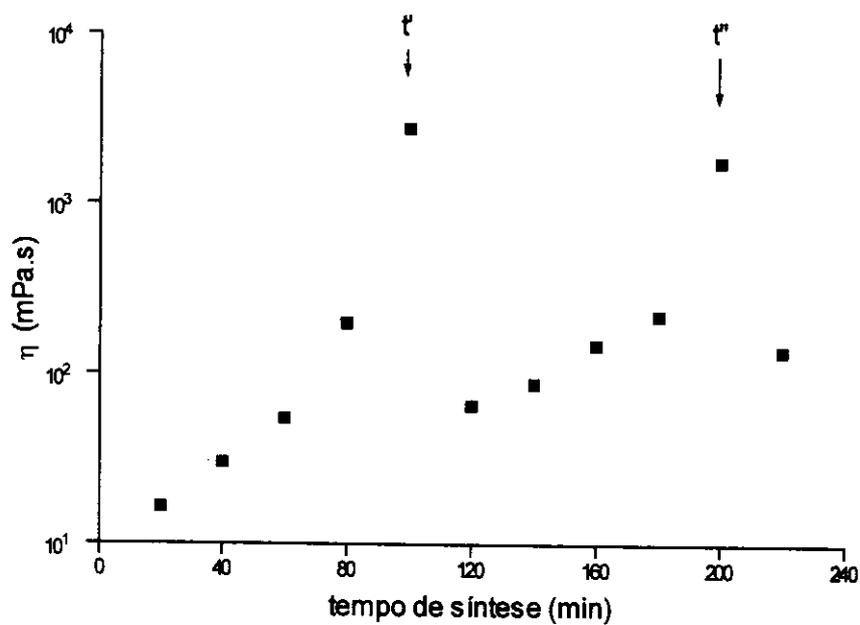
nd = não determinado

As sínteses foram acompanhadas pelo desenvolvimento da viscosidade ( $\eta$ ), que é uma medida do grau de reticulação da resina. Os tempos  $t'$  e  $t''$  (etapas de adição da 2ª e da 3ª parcela de NaOH) são uma função do aumento da viscosidade com o decorrer da síntese. A adição de NaOH é feita quando a viscosidade da resina torna-se maior que  $10^3$  mPa.s. No entanto, é difícil definir uma faixa estreita de viscosidade na qual a adição de NaOH é feita, pois a viscosidade aumenta exponencialmente com o tempo, o que é característico de um processo de policondensação, atingindo valores da ordem de  $10^5$  mPa.s durante a síntese de algumas resinas. A figura 52 mostra a curva

de aumento da viscosidade em função do tempo de síntese para a resina R1 (sem lignina) e para a resina R2 (contendo lignina EAc).



(a)



(b)

Figura 52: Aumento da viscosidade em função do tempo de síntese para as resinas R1 (a) e R2 (b)

Pela figura 52, observa-se que o aumento da viscosidade é mais acentuado na resina R2 do que na resina R1, devido à presença da lignina como macromonômero. Em um processo de polimerização por crescimento em etapas, como é o caso da policondensação, um produto de alto grau de polimerização é obtido somente com altas taxas de conversão do monômero [Elias 1977]. No entanto, na presença de um componente macromolecular como a lignina, observa-se um rápido aumento da massa molar comparativamente à síntese da resina contendo apenas fenol, devido à estrutura já reticulada dos fragmentos da lignina. O valor da viscosidade ao final da síntese ( $\eta_{\text{final}}$ ) deve se situar na faixa de 100 a 400 mPa.s, que é adequado para uma resina do tipo resol líquida utilizada como adesivo em aglomerados e compensados finos de madeira [Pecina e col. 1992]. O controle da viscosidade final foi realizado não somente pela temperatura e adição de NaOH em etapas, mas também pela manutenção da água no sistema (evitando-se a destilação), que além de ser o solvente utilizado na síntese é um produto formado pela condensação dos grupos hidroximetil.

Pelos resultados da tabela 17 nota-se que o aumento da quantidade de lignina EAc ou BAc diminui o tempo de síntese das resinas e que, mesmo com tempos de síntese menores, a viscosidade das resinas com maior substituição de fenol por lignina mantém-se mais alta. Os resultados de  $t_{\text{total}}$  e  $\eta_{\text{final}}$  para as resinas R3 e R5 e para R7 e R9 mostram que o tempo de síntese é menor quando as ligninas do processo Acetosolv foram utilizadas, em comparação às ligninas Formacell. Esse resultado está de acordo com a distribuição de massa molar (figura 21), que mostra que as ligninas Acetosolv possuem maior proporção de fragmentos de alta massa molar do que as ligninas Formacell, o que resulta em um aumento da viscosidade em um tempo de síntese mais curto. Embora tempos de síntese menores sejam vantajosos por resultarem em economia de energia e tempo no processo, o aumento repentino da viscosidade dificulta o controle da síntese, o que não é desejado.

Os conteúdos de álcali e de formaldeído livres nas resinas variam dentro de uma mesma faixa para a resina R1 e as resinas contendo ligninas EAc ou BAc. Nota-se que, para as resinas R2 a R4 e R6 a R8, há uma diminuição na porcentagem de álcali livre com o aumento do conteúdo de lignina, devido ao maior consumo de NaOH para

formação de íons fenolato. Nas mesmas resinas, ocorre uma pequena diminuição do consumo de formaldeído, mostrando que a maior presença de lignina como macromonômero diminui a quantidade de formaldeído necessário para a formação da resina, embora de forma pouco significativa.

O tempo de gelificação, que indica o tempo necessário para a reticulação (cura) isotérmica da resina à pressão ambiente, é inversamente proporcional à viscosidade da resina, o que é coerente com o fato de uma viscosidade mais alta corresponder a um número maior de ligações entrecruzadas. Os valores de  $t_{\text{gelificação}}$  entre as resinas R1 e R2 a R9 indicam que o processo de cura não foi significativamente afetado pela presença das ligninas EAc, Efo, BAc e Bfo. Embora a relação entre a viscosidade e o tempo de gelificação não seja linear, comparando-se os valores de  $\eta_{\text{final}}$  e  $t_{\text{gelificação}}$  entre R3 e R5 e entre R7 e R9, nota-se que as resinas contendo ligninas Formacell possuem maior tempo de gelificação do que as contendo ligninas Acetosolv. Esse resultado deve estar também relacionado aos tamanhos dos fragmentos das ligninas, que leva a uma formação mais rápida do gel quando as ligninas EAc e BAc estão presentes.

A temperatura de reticulação das resinas foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (sob pressão). A figura 53 apresenta os termogramas DSC para a resina R1 e para as resinas contendo EAc, Efo, BAc e Bfo com uma razão lignina/fenol 1/2 e a tabela 18 apresenta as temperaturas de reticulação para as resinas R1 a R9.

Tabela 18: Temperaturas de reticulação para as resinas R1 a R9, determinadas por DSC dinâmico

Resina	Lignina	razão molar lignina/fenol	$T_{\text{reticulação}}$ (°C)
R1	--	--	133
R2	EAc	1/3	143
R3	EAc	1/2	142
R4	EAc	1/1	143
R5	Efo	1/2	143
R6	BAc	1/3	140
R7	BAc	1/2	138
R8	BAc	1/1	135
R9	Bfo	1/2	145

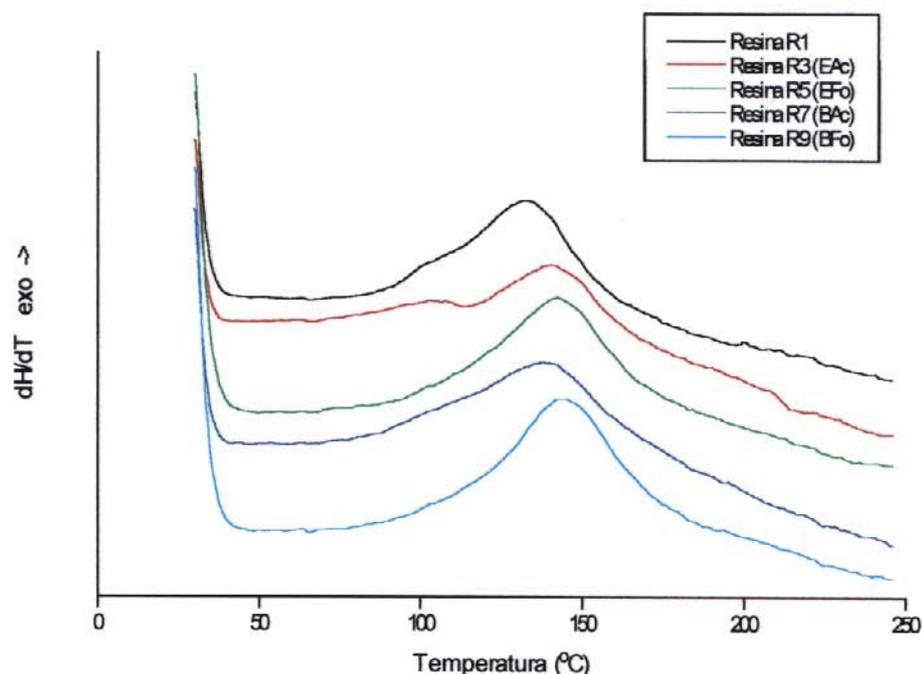


Figura 53: Termogramas DSC das resinas R1, R3, R5, R7 e R9.

O processo de reticulação das resinas é exotérmico, como observado para a reticulação do fenol e das ligninas hidroximetiladas. A  $T_{\text{reticulação}}$  varia pouco com o aumento da substituição de fenol por lignina ou com o tipo de lignina utilizada, indicando que o processo de reticulação sob pressão é predominantemente cinético e que as diferenças nos valores de  $E_a^{\text{retic}}$ , observados para a reticulação das ligninas EAc, EFo, BAc e BFo hidroximetiladas, não influenciam a velocidade da cura das resinas.

O acompanhamento cinético da síntese da resina R3 feito por DSC é mostrado na figura 54. Os termogramas correspondem às resinas obtidas em  $t'$ ,  $t''$  e no final da síntese ( $t_{\text{total}}$ ).

No termograma da resina R3 em  $t'$  observa-se um único pico correspondente à reação de reticulação. Para os demais termogramas observam-se dois picos (de hidroximetilação e de reticulação), que se tornam mais distintos com o aumento do tempo de reação e da quantidade de NaOH adicionado. A temperatura de reticulação também aumenta com a presença de maior quantidade de NaOH. Esses resultados

sugerem que o mecanismo da síntese de resinas lignina-fenol-formaldeído se inicia com a hidroximetilação do fenol, passando posteriormente pela hidroximetilação da lignina e pela condensação hidroximetilfenol/hidroximetilfenol e hidroximetilfenol/lignina. A temperatura de reticulação no termograma da resina R3 em  $t'$  ( $127^{\circ}\text{C}$ ) é mais próxima à temperatura de reticulação do fenol na resina R1 ( $133^{\circ}\text{C}$ ) do que das demais resinas contendo lignina EAc ( $143^{\circ}\text{C}$ ), sugerindo que em  $t'$  a reticulação aconteceu quase exclusivamente entre os compostos derivados do fenol. Além disso, a ausência do pico referente à hidroximetilação mostra que o NaOH adicionado inicialmente foi consumido nessa primeira etapa da síntese. A adição de mais NaOH nas etapas seguintes promove nova formação de grupos fenolato, aumentando a participação da lignina na síntese da resina. As reações de hidroximetilação, dificultadas pelas condições brandas da síntese, são então favorecidas pelo excesso de NaOH e pelas condições mais drásticas durante a análise por DSC (aquecimento sob pressão), resultando no pico exotérmico presente em torno de  $100^{\circ}\text{C}$ .

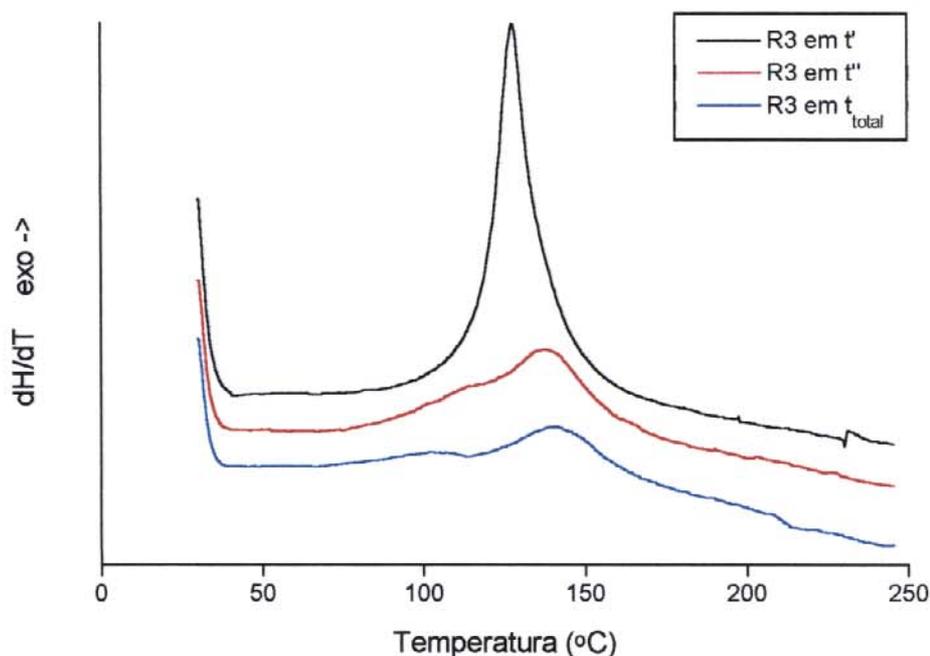


Figura 54: Termogramas DSC da resina R3 (contendo EAc em uma razão lignina/fenol 1/2) em  $t'$ ,  $t''$  e  $t_{total}$

Um estudo mais detalhado dos parâmetros experimentais da síntese de resinas lignina-fenol-formaldeído foi realizado através de um planejamento experimental multivariado em dois níveis. Os quatro parâmetros estudados refletem as proporções dos componentes da formulação das resinas e foram variados simultaneamente. A tabela 19 apresenta os dois níveis (+ e -) escolhidos para cada parâmetro.

Tabela 19: Parâmetros da formulação de resinas lignina-fenol-formaldeído seguindo um planejamento experimental em dois níveis

	Nível -	Nível +
razão molar lignina/fenol	2:3	1:1
razão molar HCHO/fenólicos <sup>1</sup>	1,5:1	2,2:1
razão molar NaOH/fenólicos <sup>1</sup>	0,7:1	1:1
sólidos (%) <sup>2</sup>	38,0	44,8

<sup>1</sup> fenólicos: corresponde ao número de moles total de fenol+lignina (para a lignina foi considerada a massa da unidade C<sub>9</sub>)

<sup>2</sup> sólidos: corresponde ao percentual total de reagentes na resina, descontando-se a água

Para a síntese das resinas contendo lignina BAc efetuou-se um planejamento completo 2<sup>4</sup>, ou seja, variando-se os quatro parâmetros em dois níveis (16 experimentos), de acordo com a matriz apresentada na tabela 20. Devido à quantidade limitada das ligninas EAc e EFo, optou-se por um planejamento fracionário 2<sup>4-1</sup>, que corresponde a uma meia fração do planejamento completo (8 experimentos). As condições dos experimentos realizados na síntese de resinas contendo EAc ou EFo estão assinaladas na última coluna da tabela 20.

Tabela 20: Matriz dos planejamentos experimentais completo  $2^4$  e fracionário  $2^{4-1}$

Ensaio do planejamento completo $2^4$	Parâmetros em estudo				Ensaio selecionados para o planejamento $2^{4-1}$
	<u>1</u> lignina/ fenol	<u>2</u> HCHO/ fenólicos	<u>3</u> NaOH/ fenólicos	<u>4</u> sólidos (%)	
1	+	-	-	-	x
2	-	-	-	-	
3	+	+	-	-	
4	-	+	-	-	x
5	+	-	+	-	
6	-	-	+	-	x
7	+	+	+	-	x
8	-	+	+	-	
9	+	-	-	+	
10	-	-	-	+	x
11	+	+	-	+	x
12	-	+	-	+	
13	+	-	+	+	x
14	-	-	+	+	x
15	+	+	+	+	
16	-	+	+	+	

As respostas estudadas na síntese das resinas contendo ligninas BAc, EAc ou EFO foram os tempos  $t'$  e  $t''$  e a viscosidade final ( $\eta_{\text{final}}$ ) das resinas. É importante salientar que os experimentos são realizados em seqüência aleatória e não na seqüência apresentada na tabela 20, para se evitar que erros atípicos sejam associados ao efeito de alguma variável [Barros Neto e col. 1995]. Para cada uma das seqüências de síntese das resinas, foi realizado um experimento em duplicata. Com os valores das duplicatas determinou-se o desvio associado à média das respostas e o desvio associado aos efeitos das respostas.

As tabelas 21 a 24 apresentam as condições experimentais, os resultados dos experimentos, os efeitos principais e os efeitos de ordem superior ( $2^{\text{a}}$ ,  $3^{\text{a}}$  e  $4^{\text{a}}$  ordens) para os parâmetros selecionados. O efeito principal é a média dos efeitos de um parâmetro nos dois níveis considerados, ou seja, a diferença entre a média das respostas do nível + e a média das respostas do nível - [Barros Neto e col. 1995]. Para que um efeito tenha significância, seu valor deve ser superior ao do respectivo desvio.

Como exemplo, o cálculo do efeito principal do parâmetro razão lignina/fenol ( $L_1$ ) sobre a resposta  $\eta_{\text{final}}$  para BAc (tabela 21) é dado por:

$$\text{Efeito } L_1 (\eta_{\text{final}}) = [1/8 (435+240+230+221+1244+4190+286+813)] - [1/8(226+161+120+296+780+3302+220+181)]$$

Os efeitos de ordem superior estão relacionados com a interação entre os parâmetros estudados. Quando não há interação, o efeito principal de um parâmetro é o mesmo para os níveis - ou + dos demais parâmetros. Nesse caso, os efeitos de ordem superior têm valores desprezíveis. Os efeitos de 2ª ordem são determinados de forma semelhante aos efeitos principais, utilizando, no entanto, uma coluna de sinais gerada a partir da multiplicação dos sinais das colunas dos dois parâmetros envolvidos. Como exemplo, o efeito da interação ( $L_{12}$ ) dos parâmetros razão lignina/fenol (coluna 1) e razão HCHO/fenólicos (coluna 2) sobre a resposta  $\eta_{\text{final}}$  é dado por:

$$\text{Efeito } L_{12} (\eta_{\text{final}}) = [1/8 (226+240+120+221+780+4190+220+813)] - [1/8 (435+161+230+296+1244+3302+286+181)]$$

Da mesma forma, o efeito de 3ª ordem entre as razões lignina/fenol, HCHO/fenólicos e NaOH/fenólicos ( $L_{123}$ ) é a diferença entre a média dos níveis + e a média dos níveis -, de acordo com uma coluna de sinais gerada pela multiplicação das colunas 1, 2 e 3, e assim por diante.

Para a maioria das resinas formuladas com lignina BAc, atingiu-se valores de  $\eta_{\text{final}}$  na faixa desejada e com tempos de síntese relativamente baixos. De maneira geral, pode-se dizer que todos os parâmetros da formulação têm influência sobre o tempo de síntese e a viscosidade da resina obtida, dentro dos níveis estudados. Uma exceção é o efeito  $L_2$  para a resposta  $t'$ , mostrando que o efeito de passar a variável HCHO/fenólicos do nível - para o nível +, que corresponde a um aumento na quantidade de formaldeído na formulação, não é significativo na etapa inicial da síntese. No entanto, o efeito  $L_2$  é pouco significativo na resposta  $t''$  e bastante significativo na resposta  $\eta_{\text{final}}$ , levando a um aumento da viscosidade final da resina. Esse resultado mostra que, para a lignina BAc, o aumento da quantidade de HCHO na formulação não influencia a cinética da reação de hidroximetilação, mas aumenta a velocidade da reticulação, que passa a ser mais significativa no final da síntese. Conclui-se, portanto, que uma razão HCHO/fenólicos de 1,5:1 é adequada para a síntese de resinas contendo BAc, por permitir um melhor

controle de  $\eta_{\text{final}}$  em um tempo de síntese praticamente igual ao observado com uma razão HCHO/fenólicos de 2,2:1.

Tabela 21: Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina BAc, através de um planejamento fatorial completo em dois níveis  $2^4$  (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais e de ordens superiores sobre as respostas  $t'$ ,  $t''$  e

Resina	$\eta_{\text{final}}$				$t'$ (min)	$t''^{\#}$ (min)	$\eta_{\text{final}}$ (mPa.s)
	lignina/ fenol	HCHO/ fenólicos	NaOH/ fenólicos	sólidos (%)			
R10	+	-	-	-	60	30	435
R11	-	-	-	-	90	60	226
R12	+	+	-	-	60	30	240
R13	-	+	-	-	90	60	161
R14	+	-	+	-	90	60	230
R15	-	-	+	-	150	110	120
R16	+	+	+	-	90	30	221
R17	-	+	+	-	120	80	296
R18	+	-	-	+	30	30	1244
R19	-	-	-	+	80	30	780
R20	+	+	-	+	60	30	4190
R21	-	+	-	+	90	30	3302
R22	+	-	+	+	60	60	286
R23	-	-	+	+	90	90	220
R24	+	+	+	+	60	30	813
R25	-	+	+	+	90	30	181

	$t'$	$t''$	$\eta_{\text{final}}$
Valor médio dos ensaios	82 ± 4	49 ± 9	809 ± 39
Efeito "lignina/fenol" (L <sub>1</sub> )	-36 ± 8	-24 ± 17	297 ± 78
Efeito "HCHO/fenólicos" (L <sub>2</sub> )	1 ± 8	-19 ± 17	733 ± 78
Efeito "NaOH/fenólicos" (L <sub>3</sub> )	24 ± 8	24 ± 17	-1026 ± 78
Efeito "% sólidos" (L <sub>4</sub> )	-24 ± 8	-16 ± 17	1136 ± 78
Efeito L <sub>12</sub>	6 ± 8	4 ± 17	84 ± 78
Efeito L <sub>13</sub>	-1 ± 8	-9 ± 17	-113 ± 78
Efeito L <sub>14</sub>	1 ± 8	16 ± 17	216 ± 78
Efeito L <sub>23</sub>	-9 ± 8	-19 ± 17	-569 ± 78
Efeito L <sub>24</sub>	9 ± 8	-4 ± 17	756 ± 78
Efeito L <sub>34</sub>	-14 ± 8	-1 ± 17	-978 ± 78
Efeito L <sub>123</sub>	1 ± 8	4 ± 17	11 ± 78
Efeito L <sub>124</sub>	-1 ± 8	4 ± 17	163 ± 78
Efeito L <sub>134</sub>	6 ± 8	1 ± 17	-50 ± 78
Efeito L <sub>234</sub>	-1 ± 8	-4 ± 17	-676 ± 78
Efeito L <sub>1234</sub>	-6 ± 8	4 ± 17	25 ± 78

\*  $t''$  é igual ao tempo do momento da adição da 2ª parcela do NaOH descontando-se o tempo  $t'$

O efeito de passar a variável lignina/fenol do nível - para o nível +, que corresponde a aumentar o grau de substituição do fenol por lignina, é significativo nas três respostas observadas, levando a uma diminuição do tempo de síntese e a um aumento da viscosidade final da resina. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos pelos experimentos univariados das resinas contendo BAc. No entanto, conclui-se adicionalmente, que elevar a razão lignina/fenol de 2:3 para 1:1 aumenta  $\eta_{\text{final}}$  de maneira moderada, sem dificultar o controle da síntese.

O efeito de passar a variável NaOH/fenólicos do nível - para o nível +, que corresponde a um aumento na quantidade de NaOH adicionado, é significativo em todas as respostas estudadas. O aumento do tempo de síntese e a diminuição da viscosidade final da resina ocorrem porque, além de atuar como catalisador na adição do HCHO aos anéis fenólicos, o ânion  $\text{OH}^-$  também atua solubilizando os compostos fenólicos através da formação de íons fenolato. Outro efeito significativo é o do aumento da variável % de sólidos do nível - para o nível +, que resulta em diminuição do tempo de síntese e aumento da viscosidade final da resina, o que também está relacionado à solubilidade dos compostos fenólicos formados durante a síntese. Para a lignina BAc, no entanto, o efeito  $L_4$  não é significativo na resposta  $t''$ . Pela ordem de grandeza dos efeitos  $L_3$  e  $L_4$  na resposta  $\eta_{\text{final}}$ , conclui-se que a diminuição da razão NaOH/fenólicos, de 1:1 para 0,7:1, e o aumento da porcentagem de sólidos, de 38,0% para 44,8%, são os parâmetros da formulação que aumentam a viscosidade, podendo comprometer o controle da síntese.

Os efeitos de interação de 2ª ordem praticamente não têm significância nas respostas  $t'$  e  $t''$ , com exceção do efeito  $L_{34}$ , que indica a interação entre a quantidade de NaOH e a % de sólidos na primeira etapa da síntese. Por outro lado, os efeitos de 2ª ordem apresentam alta significância na resposta  $\eta_{\text{final}}$ , o que indica forte interação dos parâmetros de síntese sobre a viscosidade das resinas contendo lignina BAc. A exceção é o efeito  $L_{12}$ , que não se mostra significativo. A figura 55 mostra a representação gráfica dos efeitos de interação de 2ª ordem sobre a resposta  $\eta_{\text{final}}$ , que permite uma melhor visualização dos resultados.

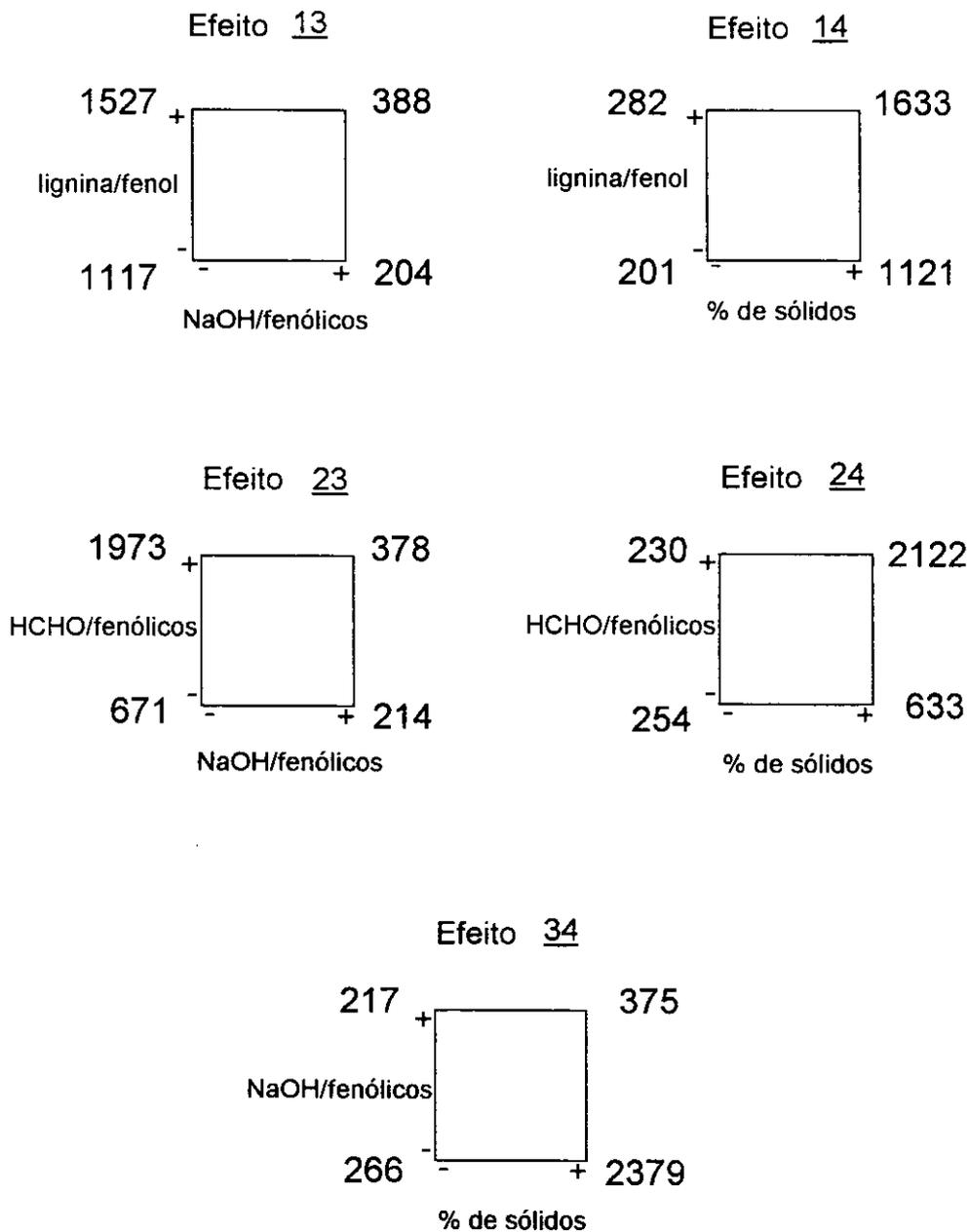


Figura 55: Representação gráfica dos efeitos de interação de 2ª ordem na viscosidade final de resinas contendo lignina BAc

Pelos efeitos de interação L<sub>13</sub> e L<sub>14</sub>, pode-se afirmar que a razão NaOH/fenólicos e a % de sólidos têm influência muito maior sobre os resultados da viscosidade do que a razão lignina/fenol. Pelos efeitos L<sub>23</sub> e L<sub>24</sub>, nota-se uma forte influência da razão HCHO/fenólicos quando a razão NaOH/fenólicos está no nível - e a % de sólidos está no nível +. Finalmente, o efeito L<sub>34</sub> confirma as indicações anteriores de que o maior

aumento de  $\eta_{\text{final}}$  ocorre com uma menor razão NaOH/fenólicos quando a % de sólidos é maior.

Em um planejamento experimental  $2^4$  é comum observar-se que os efeitos de interação de 3ª e 4ª ordens apresentam valores abaixo do erro dos efeitos [Barros Neto e col. 1995]. Para as respostas  $t'$  e  $t''$ , observa-se a não significância dos efeitos de ordens superiores, mas para a resposta  $\eta_{\text{final}}$ , os efeitos  $L_{124}$  e  $L_{234}$  ainda são significativos, o que mostra a complexidade da interação entre os parâmetros da síntese das resinas.

Para as formulações das resinas contendo as ligninas EAc e EFo utilizou-se um planejamento experimental fracionário  $2^{4-1}$ , no qual a relação utilizada para selecionar os ensaios da meia fração a partir do planejamento completo (tabela 20) foi:  $\underline{1} = - \underline{2} \underline{3} \underline{4}$ .

A realização de um número reduzido de experimentos leva a certa perda da quantidade de informações que podem ser obtidas a partir do planejamento. Isso ocorre porque as colunas de sinais geradas repetem-se, resultando em uma mistura dos efeitos de 2ª ordem entre si e dos efeitos principais com os efeitos de 3ª ordem [Barros Neto e col. 1995], conforme indicado na notação dada aos efeitos nas tabelas 22 e 23.

A maioria das resinas formuladas com EAc ou com EFo apresentam valores de  $\eta_{\text{final}}$  dentro da faixa desejada. De acordo com os valores dos efeitos principais, apenas o parâmetro % de sólidos é significativo para a resposta  $\eta_{\text{final}}$  em ambos os casos, levando a um aumento da viscosidade final quando se passa do nível de 38,0% para 44,8%. Os efeitos principais dos demais parâmetros para  $\eta_{\text{final}}$  apresentam valores abaixo do desvio e, portanto, não podem ser satisfatoriamente discutidos.

Tabela 22: Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina EAc, através de um planejamento experimental fracionário em dois níveis  $2^{4-1}$  (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais e de ordens superiores sobre as respostas  $t'$ ,  $t''$  e  $\eta_{\text{final}}$ .)

Resina	lignina/ fenol	HCHO/ fenólicos	NaOH/ fenólicos	sólidos (%)	$t'$ (min)	$t''$ # (min)	$\eta_{\text{final}}$ (mPa.s)
R26	+	-	-	-	30	45	145
R27	-	+	-	-	90	30	127
R28	-	-	+	-	150	180	152
R29	+	+	+	-	60	30	152
R30	-	-	-	+	50	60	190
R31	+	+	-	+	30	30	324
R32	+	-	+	+	30	60	354
R33	-	+	+	+	60	30	318

	$t'$	$t''$ #	$\eta_{\text{final}}$
Valor médio dos ensaios	63 ± 4	58 ± 9	220 ± 39
Efeito "lignina/fenol" ( $I_1$ )*	-50 ± 8	-34 ± 17	47 ± 78
Efeito "HCHO/fenólicos" ( $I_2$ )*	-5 ± 8	-56 ± 17	20 ± 78
Efeito "NaOH/fenólicos" ( $I_3$ )*	25 ± 8	34 ± 17	48 ± 78
Efeito "% sólidos" ( $I_4$ )*	-40 ± 8	-26 ± 17	153 ± 78
Efeito $I_{12} = - I_{34}$	-20 ± 8	-34 ± 17	32 ± 78
Efeito $I_{13} = - I_{24}$	10 ± 8	26 ± 17	29 ± 78
Efeito $I_{14} = - I_{23}$	-25 ± 8	-34 ± 17	-38 ± 78

\* efeitos principais misturados aos efeitos de 3ª ordem, de acordo com as relações:  $\underline{1} = - \underline{234}$  ;  $\underline{2} = - \underline{134}$  ;  $\underline{3} = - \underline{124}$  e  $\underline{4} = - \underline{123}$

#  $t''$  é igual ao tempo do momento da adição da 2ª parcela do NaOH descontando-se o tempo  $t'$

As respostas  $t'$  e  $t''$  sofrem influência de praticamente todos os parâmetros de síntese. Tanto para as resinas contendo EAc como para as resinas contendo EFO, o efeito de passar a variável lignina/fenol do nível - para o nível + levou a uma diminuição do tempo de síntese, que foi mais pronunciada no tempo  $t'$ .

O parâmetro HCHO/fenólicos foi significativo para as respostas  $t'$  e  $t''$  das resinas contendo EFO, diminuindo o tempo de síntese quando seu nível varia de 1,5:1 para 2,2:1. No entanto, para as resinas contendo EAc, esse parâmetro não se mostra significativo para a resposta  $t'$ , influenciando mais significativamente a cinética da 2ª etapa da síntese, o que deve estar relacionado às características das ligninas decorrentes do processo de obtenção, já que o mesmo é observado para as resinas contendo BAc.

Tabela 23: Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina Efo, através de um planejamento fatorial fracionário em dois níveis  $2^{4-1}$  (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais e de ordens superiores sobre as respostas  $t'$ ,  $t''$  e  $\eta_{\text{final}}$ .)

Resina	lignina/ fenol	HCHO/ fenólicos	NaOH/ fenólicos	sólidos (%)	$t'$ (min)	$t''$ # (min)	$\eta_{\text{final}}$ (mPa.s)
R34	+	-	-	-	90	60	123
R35	-	+	-	-	90	45	193
R36	-	-	+	-	180	150	448
R37	+	+	+	-	90	30	133
R38	-	-	-	+	90	30	254
R39	+	+	-	+	60	30	690
R40	+	-	+	+	75	90	321
R41	-	+	+	+	90	30	388

	$t'$	$t''$ #	$\eta_{\text{final}}$
Valor médio dos ensaios	$96 \pm 4$	$58 \pm 9$	$319 \pm 39$
Efeito "lignina/fenol" ( $I_1$ )*	$-34 \pm 8$	$-11 \pm 17$	$-4 \pm 78$
Efeito "HCHO/fenólicos" ( $I_2$ )*	$-26 \pm 8$	$-49 \pm 17$	$65 \pm 78$
Efeito "NaOH/fenólicos" ( $I_3$ )*	$26 \pm 8$	$34 \pm 17$	$8 \pm 78$
Efeito "% sólidos" ( $I_4$ )*	$-34 \pm 8$	$-26 \pm 17$	$189 \pm 78$
Efeito $I_{12} = I_{34}$	$-19 \pm 8$	$-4 \pm 17$	$-125 \pm 78$
Efeito $I_{13} = I_{24}$	$19 \pm 8$	$19 \pm 17$	$187 \pm 78$
Efeito $I_{14} = I_{23}$	$-11 \pm 8$	$-41 \pm 17$	$-189 \pm 78$

\* efeitos principais misturados aos efeitos de 3ª ordem, de acordo com as relações:  $\underline{1} = - \underline{234}$  ;  $\underline{2} = - \underline{134}$  ;  $\underline{3} = - \underline{124}$  e  $\underline{4} = - \underline{123}$

#  $t''$  é igual ao tempo do momento da adição da 2ª parcela do NaOH descontando-se o tempo  $t'$

Da mesma forma que o observado na síntese de resinas com BAc, para as resinas com EAc e Efo, os efeitos de passar a razão NaOH/fenólicos de 0,7:1 para 1:1 e de passar a % de sólidos de 38,0% para 44,8% são bastante significativos para as respostas  $t'$  e  $t''$ . O aumento da razão NaOH/fenólicos leva a um aumento do tempo de síntese, enquanto o aumento da % de sólidos leva a uma diminuição do tempo de síntese.

Os efeitos de 2ª ordem também são bastante significativos para as resinas contendo EAc e Efo. Embora esses efeitos sejam mistos nos planejamentos fracionários  $2^{4-1}$ , não se podendo afirmar qual interação específica é mais importante, esse resultado indica mais uma vez a forte interação entre os parâmetros do sistema em estudo.

Para a lignina BFo, realizou-se um estudo de acordo com um planejamento  $2^{3-1}$  (4 experimentos), no qual o parâmetro HCHO/fenólicos foi fixado em 1,5:1, correspondendo ao nível - nos planejamentos apresentados anteriormente, e os demais parâmetros foram variados dentro dos níveis apresentados na tabela 19. A relação para seleção dos ensaios a partir do planejamento completo  $2^3$  foi  $\underline{1} = - \underline{2} \underline{3}$ . Nesse caso, os efeitos principais se misturam aos efeitos de 2ª ordem. As condições experimentais e os efeitos determinados na síntese das resinas contendo BFo são apresentados na tabela 24.

Tabela 24: Estudo da formulação de resinas fenol-formaldeído contendo lignina BFo, através de um planejamento fatorial fracionário em dois níveis  $2^{3-1}$  (valores médios dos ensaios e dos efeitos principais sobre as respostas  $t'$ ,  $t''$  e  $\eta_{\text{final}}$ .)

Resina	lignina/ fenol	NaOH/ fenólicos	sólidos (%)	$t'$ (min)	$t''$ * (min)	$\eta_{\text{final}}$ (mPa.s)
R42	-	-	-	90	30	221
R43	+	+	-	90	45	161
R44	+	-	+	60	30	2457
R45	-	+	+	90	30	837

	$t'$	$t''$ *	$\eta_{\text{final}}$
Valor médio dos ensaios	$83 \pm 4$	$34 \pm 9$	$919 \pm 39$
Efeito "lignina/fenol" ( $I_1 = - I_{23}$ )	$-15 \pm 8$	$7,5 \pm 17$	$780 \pm 78$
Efeito "NaOH/fenólicos" ( $I_2 = - I_{13}$ )	$15 \pm 8$	$7,5 \pm 17$	$-840 \pm 78$
Efeito "% sólidos" ( $I_3 = - I_{12}$ )	$-15 \pm 8$	$-7,5 \pm 17$	$1456 \pm 78$

\*  $t''$  é igual ao tempo do momento da adição da 2ª parcela do NaOH descontando-se o tempo  $t'$

Os parâmetros lignina/fenol, NaOH/fenólicos e % de sólidos apresentaram significância nas respostas  $t'$  e  $\eta_{\text{final}}$ , mas não em  $t''$ , cujos efeitos estão dentro do desvio determinado. De maneira geral, os efeitos do aumento da razão NaOH/fenólicos e da diminuição da % de sólidos sobre as respostas  $t'$  e  $\eta_{\text{final}}$  são similares aos já obtidos para as ligninas BAc, EAc e EFo, resultando em aumento do tempo  $t'$  e diminuição de  $\eta_{\text{final}}$ . No entanto, o efeito do aumento da razão lignina/fenol de 2:3 para 1:1 na viscosidade final foi mais significativo para BFo. Em relação às demais ligninas, somente as resinas contendo BAc apresentaram efeito significativo com o aumento da razão lignina/fenol, indicando que as ligninas de bagaço resultam em um maior

aumento da viscosidade final, quando presentes na formulação das resinas. Entretanto, uma parte desse efeito também pode estar associado com a interação 23, que foi significativa nas sínteses com BAc através do planejamento  $2^4$  completo.

Embora não seja possível avaliar com maior profundidade os resultados de um planejamento com um número muito reduzido de experimentos, nota-se que apenas os 4 experimentos realizados para BFo fornecem uma boa estimativa do comportamento das respostas estudadas, quando comparadas aos resultados dos 16 experimentos realizados para BAc.

## 5 - Conclusões

O isolamento das ligninas de eucalipto e de bagaço de cana por precipitação a partir dos licores de polpação Acetosolv e Formacell foi satisfatório, obtendo-se ligninas acetiladas, com alta pureza (Klason > 90%) e com baixo conteúdo de carboidratos residuais (< 0,1%).

A pirólise analítica revelou que as ligninas de eucalipto são do tipo **GS** e as ligninas de bagaço, **HGS**, o que está de acordo com o maior conteúdo de grupos metoxila de EAc e EFo. Dados de RMN de  $^1\text{H}$  comprovam que as ligninas de bagaço possuem mais prótons aromáticos do que as de eucalipto e a mais alta  $\overline{M_w}$  para BAc e BFo indica também a maior frequência de ligações  $\alpha\text{-O-4}/\beta\text{-5}$  e  $\text{C-5}/\text{C-5}$ .

O fracionamento das ligninas Formacell foi satisfatório, obtendo-se frações com baixa polidispersidade. Esse objetivo não foi atingido para as ligninas Acetosolv, que apresentaram larga distribuição de massa molar e a presença de um resíduo insolúvel. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostraram poucas diferenças estruturais entre frações de diferentes  $M_w$ .

Pela cinética da hidroximetilação de BAc pode-se concluir que a reação se encerra após 4 h. O tratamento dos dados de IV por PCA mostrou-se útil, permitindo, através do aumento da razão sinal/ruído, avaliar com maior precisão o término da reação.

As ligninas hidroximetiladas possuem estabilidade térmica superior à das ligninas originais. Os valores de  $\Delta H$  e  $E_a$  para as ligninas e para o fenol mostraram que a hidroximetilação não é significativamente afetada pela complexidade da estrutura das ligninas, ao contrário da reticulação, que é dificultada pelo impedimento estérico na macromolécula (maior  $E_a^{\text{retic}}$ ). As frações apresentaram valores de temperatura de reação,  $\Delta H$  e  $E_a$  similares às respectivas ligninas originais para os processos exotérmicos de hidroximetilação e reticulação, mostrando que o fracionamento não foi vantajoso para aumentar a reatividade.

A síntese de resóis com viscosidade entre 100 e 400 mPa.s foi possível utilizando-se qualquer uma das quatro ligninas estudadas. O estudo multivariado mostrou que o tempo de síntese pode ser diminuído com o aumento da razão lignina/fenol de 2:3 para 1:1, mantendo-se um bom controle da viscosidade se uma porcentagem de sólidos de 38,0% ou uma razão NaOH/fenólicos de 1:1 forem utilizadas. O aumento da razão HCHO/fenólicos não influencia a velocidade da hidroximetilação, mas leva a um aumento mais rápido da viscosidade no final da síntese, mostrando que pode-se diminuir a quantidade de formaldeído nas resinas quando as ligninas EAc, EFo, BAc ou BFo são adicionadas. A temperatura de cura determinada por DSC é pouco afetada pela presença de uma das ligninas em comparação à resina fenol-formaldeído.

## 6 - Bibliografia

- Acree Jr., W.E. (1984), "Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions", Academic Press, Orlando, pp 271-273.
- Argyropoulos, D.S. (1994a), *J. Wood Chem. Technol.* **14**, 45
- Argyropoulos, D.S. (1994b), *J. Wood Chem. Technol.* **14**, 65
- Assumpção, R.M.V., Pinho, M.R.R., Cahen, R. e Philipp, P. (1988), "Polpação Química" em "Celulose e Papel", vol. 1, SENAI/IPT, 2ª ed., pp 169-185.
- Barros Neto, B., Scarmínio, I.S. e Bruns, R.E. (1995), "Planejamento e Otimização de Experimentos", Ed. UNICAMP, Campinas, pp. 61-118.
- Beebe, K.R. e Kowalski, B.R. (1987), *Anal. Chem.* **59**, 1007.
- Benar, P. (1992), "Polpação Acetosolv de Bagaço de Cana e de Madeira de Eucalipto", Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP.
- Benar, P. e Schuchardt, U. (1995), *O Papel* (nov/95), 44.
- Borchardt, H.J. e Daniels, F. (1957), *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 41.
- Chen, C-L. e Robert, D. (1988), *Method. Enzymol.* **161**, 137
- Chum, H., Parker, S.K., Feinberg, D.A., Wright, J.D., Rice, P.A., Sinclair, S.A. e Glasser, W.G. (1985), "The Economic Contribution of Lignins to Ethanol Production from Biomass", *Solar Energy Res. Inst.*, pp 30-39.
- Dence, C.W. e Lin, S.Y. (1992), "Methods in Lignin Chemistry", Springer, Berlin, pp 3-19.
- Dhara, K., Jain, R.K. e Glasser, W.G. (1993), *Holzforschung* **47**, 403
- DIN 16 916-02-D, Instituto Alemão de Normas, Alemanha, set/1987.
- DIN 16 916-02-G, Instituto Alemão de Normas, Alemanha, set/1987.
- DIN 16 916-02, Instituto Alemão de Normas, Alemanha, set/1987.
- Dinwoodie, J.M. (1983), "Properties and Performance of Wood Adhesives" em "Wood Adhesives", A. Pizzi (ed), Marcel Dekker, New York, pp 1-57.

- Elias, H.-G. (1977), "Macromolecules", vol. 2, Plenum Press, New York, pp 595-621.
- Faix, O., Lange, W. e Besold, G. (1981), *Holzforschung* **35**, 137.
- Feldman, D., Lacasse, M. e Beznaczk, L.M. (1986), *Prog. Polym. Sci.* **12**, 271.
- Fengel, D. e Wegener, G. (1989), "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", Walter de Gruyter, Berlin, pp 132-181.
- Freundenberg, K. (1968), "The constitution and biosynthesis of lignin" em "Constitution and Biosynthesis of Lignin", K. Freundenberg e A.C. Neish (eds), Springer, Berlin, pp 47-122.
- Gandini, A. (1992), "Polymers from Renewable Resources" em "Comprehensive Polymer Science" (1<sup>st</sup> suppl.), S.L. Aggarwal e S. Russo (eds), Pergamon Press, Oxford, pp 543-549.
- Gardner, D.J. e McGinnis, G.D. (1988), *J. Wood Chem. Technol.* **8**, 261.
- Gellerstedt, G. (1976), *Sven. Papperstidn.* **79**, 537.
- Glasser, W.G., Barnett, C.P. e Sano, Y. (1983), *J. Appl. Polym. Sci.* **37**, 441.
- Goldschmid, O. (1971), "Ultraviolet Spectra" em "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds), Wiley-Interscience, New York, p 241.
- Gonçalves, A.R., Schuchardt, U., Meier, D. e Faix, O. (1993), "Production of Vanillin and Vanillic Acid by Oxidation of Organocell Lignin with Molecular Oxygen" em Proceedings of the Third Braz. Symp. Chem. Lignins Wood Comp., vol. IV, pp 253-256.
- Grenier-Loustalot, M-F., Larroque, S., Grenier, P., Leca, J-P. e Bedel, D. (1994), *POLYMER* **35**, 3046
- Guiot, S.R., Lavoie, L., Hawari, J.A. e Samson, R. , (1991), *Wat. Sci. Technol.* **24** (3/4), 139.
- Guo, Z-X., Gandini, A. e Pla, F. (1992), *Polym. Intern.* **27**, 17.
- Hildebrand, J.H. e Scott, R.L. (1964), "The solubility of Nonelectrolytes", Dover Publications, New York, pp 435-439.
- Klasnja, B. e Kopitovic, S. (1992), *Holz Roh- Werkst.* **50**, 282.
- Kosikova, B., Demianova, V. e Kacurakova, M. (1993), *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 1065.
- Lange, W., Faix, O., Ayla, C. e Georg, H. (1983a), *Adhäsion* (11), 16.

- Lange, W., Faix, O. e Beinhoff, O. (1983b), *Holzforschung* **37**, 63.
- Lewis, N.G. e Lantzy, T.R. (1989), "Lignin in Adhesives" em "Adhesives from Renewable Resources", R.W. Hemingway e A.H. Conner (eds), ACS Symp., Washington, pp 13-26.
- Lindner, A. e Wegener, G. (1988), *J. Wood Chem. Technol.* **8**, 323.
- Marques, A.V., Pereira, H., Meier, D. e Faix, O. (1994), *Holzforschung* **48**, 43.
- Månsson, P. (1983), *Holzforschung* **37**, 143.
- Marton, J., Marton, T., Falkehag, S.I. e Adler, E. (1966), "Alkali-Catalyzed Reactions of Formaldehyde with Lignins" em "Lignin Structure and Reactions", Advances in Chemistry Series 59, ACS, Washington, pp 125-144.
- MATLAB (1993) versão 4.0, The MathWorks, Inc..
- Meier, D. e Faix, O. (1992), "Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry" em "Methods in Lignin Chemistry", S.Y. Lin e C.W. Dence (eds), Springer, Berlin, pp 177-199.
- Mörck, R., Yoshida, H., Kringstad, K.P. e Hatakeyama, H. (1986), *Holzforschung* **40** (suppl.), 51.
- Muller, P.C. e Glasser, W.G. (1984a), *J. Adhesion* **17**, 157.
- Muller, P.C., Kelley, S.S. e Glasser, W.G. (1984b), *J. Adhesion* **17**, 185.
- Nimz, H.H. (1974), *Angew. Chem. internat. Edit.* **13**, 313.
- Nimz, H.H. e Hitze, G. (1980), *Cell. Chem. Technol.* **14**, 371.
- Nimz, H.H., Robert, D., Faix, O. e Nemr, M. (1981), *Holzforschung* **35**, 16.
- Nimz, H.H. (1983), "Lignin-Based Wood Adhesives" em "Wood Adhesives", A. Pizzi (ed), Marcel Dekker, New York, pp 248-288.
- Nimz, H.H. e Casten, R. (1986), Ger. Offen. DE 3.445.132 (CA 105:81033z).
- Olivares, M., Guzmán, J.A., Natho, A. e Saavedra, A. (1988), *Wood Sci. Technol.* **22**, 157.
- Parshall, G.W. e Ittel, S.D. (1992), "Homogeneous Catalysis", John Wiley & Sons, 2ª ed., New York, pp 269-296.
- Paturau, J.M. (1969), "By-Products of the Cane Sugar Industry", Elsevier, Amsterdam, pp. 25-42.

- Pecina, H., Kühne, G., Bernaczyk, Z. e Wienhaus, O. (1992), *Holz Roh- Werkst.* **50**, 407.
- Pimenta, M.J.A. (1995), "Lignina em Resinas Fenólicas do Tipo Resol", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos - USP/SC.
- Pizzi, A. (1983), "Phenolic Resin Wood Adhesives" em "Wood Adhesives", A. Pizzi (ed), Marcel Dekker, New York, pp 105-176.
- Prime, R.B. (1981), "Thermosets" em "Thermal Characterization of Polymeric Materials", E.A. Turi (ed), Academic Press, Orlando, (a) pp 435-445 e (b) pp 532-540.
- Santos, M.M. e Schuchardt, U. (1995), *J. Braz. Chem. Soc.* **6** (3), 1.
- Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. (1971), "Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions", Wiley-Interscience, New York, p 687.
- Sarkanen, K.V. (1990), *Tappi J.* **73** (10), 215.
- Scarmínio, I.S. (1989), "Desenvolvimento de um Sistema Quimiométrico para Microcomputadores e Algumas Aplicações", Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP.
- Schuerch, C. (1952), *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5061.
- Sebenik, A., I. Vizovisek e S. Lapanje (1974), *Eur. Polym. J.* **10**, 273.
- Shukry, N. e Girgis, B.S (1992), *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **31**, 541.
- TAPPI, Associação Técnica da Indústria de Polpa e Papel, Estados Unidos, T 13m-54.
- Truter, P., Pizzi, A. e Vermaas, H. (1994), *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 1319.
- Van der Klashorst, G.H. e Strauss H.F. (1987), *Holzforchung* **41**, 185.
- Van der Klashorst, G.H. (1988), *J. Wood Chem. Technol.* **8**, 209.
- Vázquez, G., Antorrena, G., González, J. e Mayor, J. (1995), *Bioresource Techn.* **51**, 187.
- Vieböck, F. e Schwappach, A. (1930), *Chem. Ber.* **63**, 2818.
- Wang, J., Manley, R. St. J. e Feldman, D. (1992), *Prog. Polym. Sci.* **17**, 611.
- Wexler, A.S. (1964), *Anal. Chem.* **36**, 213.
- Yamagishi, T., Enoki, M., Inui, M., Furukawa, Y., Nakamoto, Y. e Ishida, S. (1993), *J. Polym Sci. A: Polym. Chem.* **31**, 675.