



Lignina de bagaço de cana-de-açúcar



Resinas Ligno-Fenol-Formaldeído



Placas de fibra de média densidade (MDF) a partir das fibras e da lignina do bagaço da cana-de-açúcar

COMUNICADO
TÉCNICO

255

Fortaleza, CE
Agosto, 2019

Embrapa

Produção de Resinas Ligno-Fenol-Formaldeído a Partir do Bagaço da Cana-de-açúcar

Maria Évilyn Paiva Albuquerque
Amanda Kelly Lima Soares
Francisco Pereira Marques Neto
Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro
Sandra Tédde Santaella
Morsyleide de Freitas Rosa
Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
Renato Carrhá Leitão

Produção de Resinas Ligno-Fenol-Formaldeído a Partir do Bagaço da Cana-de-açúcar¹

¹ Maria Évilyn Paiva Albuquerque, química, mestranda do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Amanda Kelly Lima Soares, química, mestra em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ; Francisco Pereira Marques Neto, químico, mestre em Química, doutorando do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Francisca Gleyciara Cavalcante Pinheiro, química, mestra em Química, doutoranda do Instituto de Química da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, SP; Sandra Tédde Santaella, química, mestra em Química, doutora em Engenharia Civil, professora titular do Instituto de Ciências do Mar – Labomar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Morsyleide de Freitas Rosa, engenheira química, mestra em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE; Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira, químico industrial, mestre em Química, doutor em Química, professor adjunto do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, química industrial, mestra em Química Inorgânica, doutora em Química de Polímeros, professora titular do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Renato Carrhá Leitão, engenheiro civil, mestre em Engenharia Civil, doutor em Ciências Ambientais, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE

Introdução

No Brasil, em 2017/2018, foram processadas aproximadamente 608 x 106 t de cana-de-açúcar (Companhia Nacional de Abastecimento, 2018) para produzir principalmente açúcar e etanol em quantidades de cana aproximadamente iguais. Considerando-se que aproximadamente 25% dessa produção se converte em bagaço, pode-se estimar que foram geradas 152 x 106 t de bagaço de cana-de-açúcar. Esse bagaço contém cerca de 25% de lignina em sua composição, ou seja, 38 x 106 t de lignina disponível para utilização pela indústria química, incluindo a produção de resinas.

A lignina é um polímero formado por unidades propano-fenólicas, em um arranjo tridimensional, unidas por uma variedade de ligações, nas quais um grupo fenólico e um grupo etílico são unidos por uma cadeia de átomos de carbono (Vanholme et. al., 2010). As principais unidades presentes na lignina são a guaiacila, siringila e parahidroxilfenila, que variam entre si pela presença de grupos orto-metil como grupos substituintes do anel aromático. Devido à sua composição rica em fenóis, a lignina é uma matéria-prima renovável valiosa para a indústria química, podendo ser utilizada como fonte de fenóis renováveis, em substituição aos fenóis de origem petroquímica.

No entanto, o processo de extração e modificação da lignina, de forma a deixá-la adequada para substituir a molécula de fenol em resinas, ainda não está completamente conhecido. Isto porque não se conhece a estrutura exata da lignina in natura, cuja molécula é formada por unidades fenilpropano que se ligam, formando um arranjo tridimensional aleatório. Além disso, como cada biomassa lignocelulósica contém ligninas com composição distintas, a melhor proporção de lignina a ser usada na fabricação de uma resina deve ser estudada caso a caso.

Este Comunicado Técnico visa apresentar recomendações para produção de resina ligno-fenol-formaldeído, em escala de laboratório, a partir da lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar e a prova de conceito de sua aplicação em placas de fibra de média densidade (MDF – *medium density fiberboard*).

Preparação do bagaço da cana-de-açúcar

Antes de ser utilizado, o bagaço deve ser seco em estufa de circulação de ar e processado em moinho de facas em escala piloto até passar em peneira de 5 *mesh* (4 mm).

Pré-tratamento por explosão a vapor

O pré-tratamento por explosão a vapor pode ser usado para reduzir o tempo de reação do processo organosolv (Leitão et al., 2016). Desta forma, o bagaço de cana-de-açúcar moído e seco deve ser submetido ao pré-tratamento por explosão a vapor, em um reator operado em batelada com temperatura de 168 °C por 10 min.

Extração etanosolv

A extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar deve ser feita utilizando-se o processo etanosolv, em que o substrato é submetido a uma hidrólise empregando-se solvente orgânico (álcool etílico) com auxílio de um catalisador (ácido sulfúrico). A reação deve ser feita em um reator de alta pressão, operado em batelada com temperatura de 190 °C durante 26 min. A proporção utilizada em cada extração deve ser de 1 L de solução de álcool etílico comercial (75%) com 0,5% de ácido sulfúrico (catalisador) para 100 g de massa seca de bagaço de cana-de-açúcar.

Isolamento da lignina

Após ocorrida a extração etanosolv, o licor negro com alta concentração

de lignina e fibras residuais deve ser submetido a centrifugação e duas etapas de filtração. A etapa de centrifugação é necessária para remoção de fibras grandes. A centrífuga vertical em escala piloto deve ser operada com rotação de aproximadamente 700 rpm (~80 g), em temperatura ambiente, durante o tempo necessário para que a maior parte do licor negro seja recuperada.

As filtrações devem ser feitas em um filtro prensa em escala piloto. A primeira etapa de filtração deve ser feita com pressão de 2 bar, com taxa de $80,3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (baseado no volume de licor negro), utilizando-se papel de filtro $8 \mu\text{m}$. O licor negro obtido da primeira etapa de filtração (rico em lignina solubilizada) deve ser misturado com água (com pH 7) na proporção de 1:3 (v:v) para promover a precipitação da lignina, devendo ser deixado em repouso durante 24 h. Na segunda etapa de filtração, o filtro prensa deve ser operado com taxa de $1,13 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (baseado na massa de lignina contida no licor negro), utilizando-se a mesma pressão e o mesmo meio filtrante. O meio filtrante e o material retido no filtro (lignina) devem ser secos em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. A lignina deve ser retirada do meio filtrante após a secagem. O rendimento de obtenção de lignina será de aproximadamente 60% (expresso em m/m) da lignina presente no bagaço de cana-de-açúcar, ou seja, aproximadamente 15% da massa seca de bagaço.

Ensaio de síntese de resinas ligno-fenol-formaldeído

Para definir qual a concentração máxima de lignina possível para síntese da resina, realizaram-se testes com várias concentrações de lignina, fenol e formaldeído (Tabela 1). Testes de controle também foram realizados com o emprego de fenol puro e lignina comercial *Kraft*.

As resinas são sintetizadas com base na metodologia usada por Paiva et al. (1999), em duas etapas, com as modificações relacionadas à substituição do fenol pela lignina etanosolv. Na primeira etapa, a lignina é reagida com uma fração do formaldeído e na segunda etapa ocorre a adição do fenol e o restante da massa de formaldeído (Tabela 1). Primeiramente, a lignina é solubilizada em solução de hidróxido de sódio 2% e deixada sob agitação mecânica constante de 200 rpm por aproximadamente 16 h antes da síntese da resina. Em um balão de 1 L de três bocas, adiciona-se a solução de lignina e o hidróxido de sódio na solução de formaldeído 37% (m/v), de acordo com a proporção de lignina utilizada na síntese, conforme apresentado na Tabela 1. A mistura deve ser aquecida a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h sob agitação mecânica constante de 200 rpm. Na segunda etapa, adiciona-se o fenol e o formaldeído restante.

Tabela 1: Massas aproximadas dos reagentes utilizados na preparação das resinas fenol-formaldeído e ligno-fenol-formaldeído.

Resina	m_{lig} (g)	m_{NaOH} (g)	$m_{\text{formaldeído}}$ (g) 1ª etapa	m_{fenol} (g)	$m_{\text{formaldeído}}$ (g) 2ª etapa
RFF	0	6	138	100	0
RLK40	40	6	55,2	60	82,8
RLE40	40	6	55,2	60	82,8
RLE70	14	1,2	19,32	6	8,28
RLE100	20	1,2	27,6	0	0
RLA40	8	1,2	11,04	12	16,56

RFF: Resina fenol-formaldeído. RLK: Resina ligno-fenol-formaldeído utilizando-se lignina comercial Kraft. RLE: Resina ligno-fenol-formaldeído utilizando-se lignina etanosolv produzida neste trabalho. RLA: Resina ligno-fenol-formaldeído utilizando-se lignina acetosolv também produzida neste trabalho. Os valores ao lado do nome das resinas indicam o percentual em massa de lignina em substituição ao fenol.

A solução deve ser mantida na mesma temperatura da primeira etapa por mais 1 h. Ao final da reação, esfria-se a resina até temperatura ambiente e seu pH é ajustado para aproximadamente 7 com ácido clorídrico concentrado.

Asíntese da resina fenol-formaldeído, usada como controle do processo, segue procedimento semelhante ao descrito anteriormente, sendo que foram utilizados 100 g de fenol, 138 g de formaldeído e 6 g de hidróxido de sódio.

Após o processo de síntese e o devido ajuste do pH para 7, a resina é submetida à rota- evaporação para remoção da água, nas seguintes condições: temperatura de 60 °C e pressão entre 100 e 120 mbar (vácuo), sob agitação mecânica constante de 100 rpm.

Caracterização da resinas ligno-fenol-formaldeído

As resinas obtidas neste trabalho foram caracterizadas estruturalmente e termicamente por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Além dessas caracterizações, foram feitas as análises de teores de formaldeído livre com o uso da metodologia descrita na ISO 9397:1997 e sólidos por meio da metodologia descrita na norma D4426-01.

Observou-se que a adição da lignina na formulação da resina afetou o teor de sólidos e formaldeído livre. Quanto

maior o teor de lignina, menor o teor de sólidos e de formaldeído livre. A resina sintetizada com 40% (m/m) de lignina etanosolv, como substituinte do fenol, apresentou propriedades mais próximas da resina fenol-formaldeído, que foi utilizada como padrão de comparação.

Do ponto de vista estrutural, os espectros de FTI-R (Figura 1) indicaram

que a substituição de 70% ou 100% do fenol por lignina resultou em reação incompleta da lignina com o formaldeído. Enquanto que a substituição de até 40% resultou em uma resina com espectro com bandas similares às da resina fenol-formaldeído, concluindo-se, assim, que é possível sintetizar resina com esse teor de lignina substituindo o fenol.

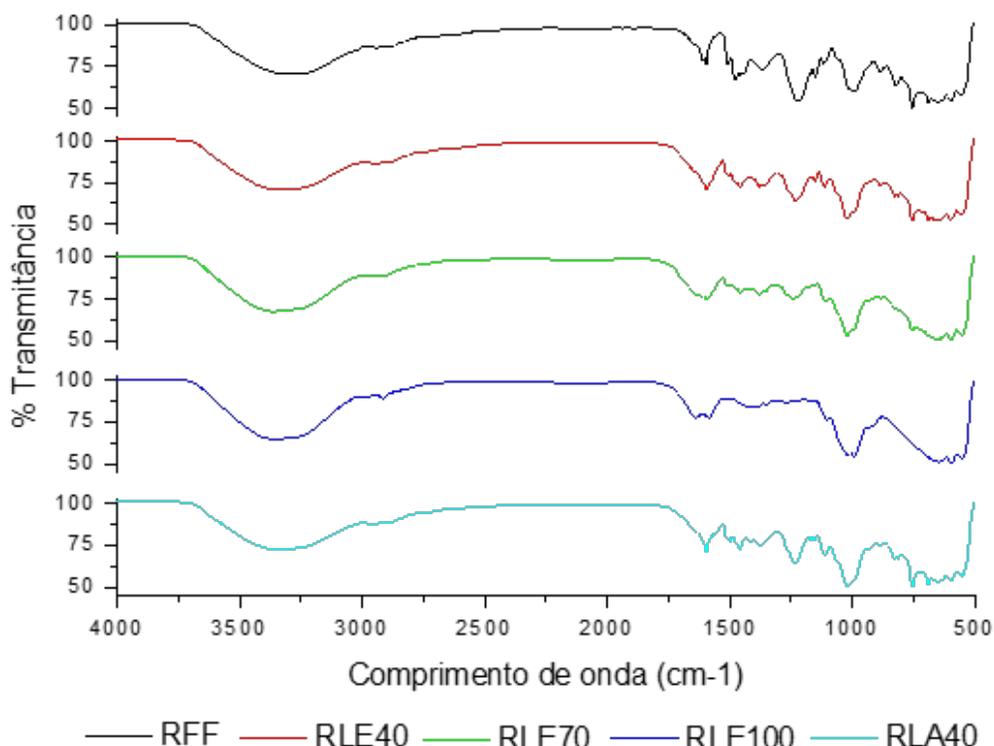


Figura 1. Espectros de FT-IR das resinas fenol-formaldeído (RFF), ligno-fenol-formaldeído 40% (RL40), 70% (RL70) e 100% (RL100).

Por meio da análise de DSC, é possível obter-se a temperatura de cura das resinas, sendo este um dos parâmetros mais importantes no uso

em painéis de madeira (Kalami et al., 2017). A curva de DSC do RFF mostra um pico exotérmico em 137,7 °C (Figura 2). Com o acréscimo de lignina

na formulação das resinas (RLA40 e RLE40), observou-se uma pequena mudança na temperatura do pico, sendo a temperatura para RLA40 menor

(133,4 °C) e a temperatura para RLE40 mais próxima da temperatura de cura da resina usada como padrão (RFF), que foi em 139,5 °C.

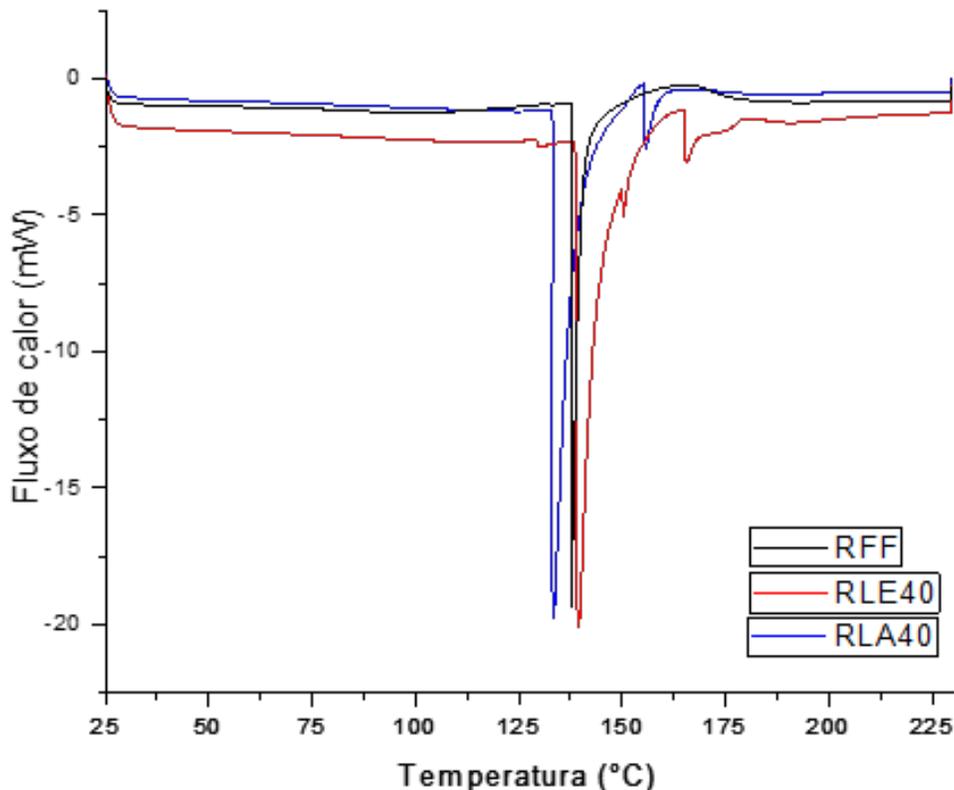


Figura 2. Curvas de DSC das resinas fenol-formaldeído (RFF), lignina acetosolv 40% (RLA40) e lignina etanosolv 40% (RLE40). Taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de Nitrogênio.

Prova de conceito de aplicação da resina ligno-fenol-formaldeído em MDF

Uma prova de conceito de um painel de MDF foi realizada, utilizando-se

bagaço de cana-de-açúcar como fonte de fibras e resina ligno-fenol-formaldeído (com a lignina obtida também do bagaço da cana-de-açúcar). O painel de MDF foi produzido utilizando-se 66,5% (m/m) de bagaço de cana-de-açúcar, 1% (m/m) parafina, 30% (m/m) de resina ligno-fenol-formaldeído (com 40% em massa de lignina em substituição ao fenol) e

2,5% (m/m) de sulfato de amônio como agente de cura. As concentrações de bagaço e resina foram calculadas em relação à massa seca. Foi utilizado um molde de 11 cm x 11 cm de aço inoxidável, e a prensagem foi realizada em prensa hidráulica Marconi MA 098/50A/1. A espessura do painel foi definida em 0,5 cm, e a densidade final desejada foi de 0,7 g cm⁻³. A degasagem foi realizada a 150 °C por 30 min. Em seguida, aplicou-se prensagem para atingir espessura de 0,5 cm, em temperatura de 180 °C, por 2 h. Ao final, pode-se obter um painel com a densidade característica de MDF (0,78 g cm⁻³), mostrando que a resina produzida tem potencial para ser usada em painéis de MDF. No entanto, há necessidade de pesquisa e desenvolvimento do processo de produção de MDF que emprega esse tipo de resina, visando à melhoria das características mecânicas.

Recomendação para a formulação adequada das resinas ligno-fenol-formaldeído

Os resultados de sólidos, formaldeído livre e FTI-R mostram que é possível substituir adequadamente até o máximo de 40% do fenol por lignina de bagaço de cana na formulação de resinas ligno-

fenol-formaldeído. Valores maiores do que 40% resultam em formaldeído livre devido à reação incompleta. Tanto a lignina obtida pela extração etanosolv como pela extração acetosolv podem ser usadas para síntese das resinas em escala de laboratório.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Embrapa (SEG 13.16.05.021.00.00) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Proc. n° 308807/2017-0, 443675/2014-7, 310160/2013-8).

Referências

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**: safra 2018/19 - primeiro levantamento. Brasília-DF, v. 5, n. 1, 2018. Disponível em:

https://www.google.com/url?sa=t&rc=t=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjdrO2xmpLkAhXSGbkGHAVwA-4QFjABegQIBRAC&url=https%3A%2F%2Fwww.conab.gov.br%2Finfo-agro%2Fsafras%2Fcana%2Fboletim-da-safra-de-cana-de-acucar%2Fitem%2Fdownload%2F17727_4e54c5103a0ab4a15529e35307c79b2e&usg=AOvVaw3ha4f3QE7sr6_QLOKbht4Y. Acesso em: 12 dez. 2018.

KALAMI, S.; AREFMANESH, M.; MASTER, E.; NEJAD, M. Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 30, p. 45124, 2017.

LEITAO, R. C.; CASSALES, A. R.; ALEXANDRE, L. C.; PINHEIRO, F. G. C.; SOARES, A. K. L.; BRITO, M. Z. R. de; VALE, M. do S.; SOUZA FILHO, M. de S. M. de; SANTAELLA, S. T.; ROSA, M. de F. **Extração de lignina do bagaço da cana-de-açúcar pelo método acetosolv visando ao uso em resinas fenólicas**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2016. 4 p. (Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado técnico, 225). Disponível

em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/151928/1/COT16011.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2018.

PAIVA, J.; TRINDADE, W.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 170-176, 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14281999000400028>. Acesso em: 24 ago. 2018.

VANHOLME, R.; DEMEDTS, B.; MORREEL, K.; RALPH, J.; BOERJAN, W. Lignin Biosynthesis and Structure. **Plant Physiology**, v. 153, p. 895-905, 2010.

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroindústria Tropical
Rua Dra. Sara Mesquita, 2270, Pici
60511-110, Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109 / 3391-7195
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição
(2019): on-line



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente
Gustavo Adolfo Saavedra Pinto

Secretária-executiva
Celli Rodrigues Muniz

Secretária-administrativa
Eveline de Castro Menezes

Membros
*Marlos Alves Bezerra, Ana Cristina Portugal
Pinto de Carvalho, Deborah dos Santos
Garruti, Dheyne Silva Melo,
Ana Iraidy Santa Brígida,
Eliana Sousa Ximendes*

Supervisão editorial
Ana Elisa Galvão Sidrim

Revisão de texto
José Cesamildo Cruz Magalhães

Normalização bibliográfica
Rita de Cassia Costa Cid

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
José Cesamildo Cruz Magalhães

Fotos da capa
Renato Carrhá Leitão