UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

GISELE APARECIDA AMARAL LABAT

**Estudo cinético da oxidação de ligninas obtidas da palha e do bagaço de
cana e aplicações de lignina de bagaço em resinas à base de materiais
naturais**

Lorena - SP

2008

GISELE APARECIDA AMARAL LABAT

**Estudo cinético da oxidação de ligninas obtidas da palha e do bagaço de cana e
aplicações de lignina de bagaço em resinas à base de materiais naturais**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Mestre em Biotecnologia
Industrial.

Área de Concentração: Conversão de Biomassa
Orientador: Adilson Roberto Gonçalves

Lorena - SP

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Labat, Gisele Aparecida Amaral

Estudo cinético da oxidação de ligninas obtidas da palha e do bagaço de cana e aplicações de lignina de bagaço em resinas à base de materiais naturais / Gisele Aparecida Amaral Labat ; orientador Adilson Roberto Gonçalves. -- 2008
96 f. : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Oxidação de ligninas 2. Estudo cinético 3. Resinas 4. Soja 5. Tanino 6. Glioxal 7. Formaldeído. I. Título.

66.094.3.098 - CDU

Dedico este trabalho:

A Deus por todas as conquistas.

Ao meu grande amor Rodrigo
pelo eterno carinho e total apoio;

À minha mãe Helena pelo apoio
e confiança incondicionais.

"A mente que se abre a uma
nova idéia jamais voltará ao
seu tamanho original."

[Albert Einstein]

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Adilson Roberto Gonçalves pela orientação e apoio ao longo de todo o trabalho e pelo grande incentivo e colaboração para realização de parte deste trabalho na França.

À CAPES pelo apoio financeiro para realização deste trabalho no Brasil.

À Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP, em especial ao Departamento de Biotecnologia pela oportunidade de realização deste trabalho.

Aos Professores da Universidade Henri Poincaré, em especial aos professores Dr. Antonio Pizzi, Dr. Alain Celzard e Dra. Vanessa Fierro pela colaboração, apoio e confiança durante minha estadia na França.

Ao projeto Lignocarb pela bolsa concedida durante minha estadia na França.

Ao Prof. Dr. George Jackson pelos ensinamentos, sugestões e amizade.

A todos os professores que, de algum modo, me ensinaram ou me auxiliaram durante este trabalho.

Aos colegas de trabalho e amigos do grupo GCBM, pela ajuda, atenção e colaboração durante a realização deste trabalho;

A todos funcionários, alunos e amigos da EEL-USP que colaboraram para a realização deste trabalho.

Às minhas amigas e irmãs de coração Ana Paula, Ana Cristina, Ésoly, Flávia e Heide pelos momentos de descontração e pelos conselhos nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos Arnaldo, Adriana e Márcio e aos meus sobrinhos Maiara, Gustavo e Douglas pelo grande carinho e incentivo.

RESUMO

LABAT, G.A.A. **Estudo cinético da oxidação de ligninas obtidas da palha e do bagaço de cana e aplicações de lignina de bagaço em resinas à base de materiais naturais**. 2008. 96f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

Considerando a grande quantidade de resíduos sólidos, como a palha e o bagaço de cana, gerados devido às atividades agrícolas, procurou-se desenvolver um projeto que utilize esses resíduos para obtenção de produtos com maior valor agregado, visando atender às expectativas em termos econômicos e ambientais. O bagaço da cana é um resíduo gerado em grandes proporções no Brasil. O Estado de São Paulo instituiu uma lei que proíbe a prática da queimada, para fins de colheita, pelo fato de causar sérios problemas ambientais e danos à saúde da população das cidades produtoras de cana, tornando a palha mais um resíduo em abundância. O bagaço e agora a palha da cana são queimados em caldeiras para a geração de energia nas próprias usinas de açúcar e álcool. Os excedentes deste processo podem ser utilizados para a obtenção de produtos de maior valor agregado, desde polpas celulósicas bem como a produção de ligninas que podem ser utilizadas em resinas para fabricação de aglomerados. Para o uso integral da biomassa lignocelulósica é necessário fazer a separação de seus constituintes majoritários: celulose, hemicelulose e lignina. Neste trabalho, os processos de separação utilizados foram a polpação etanol-água e a técnica de explosão a vapor tendo a palha e o bagaço da cana como materiais de partida. As ligninas obtidas pelo processo etanol-água foram oxidadas em meio ácido sob condições diferentes para determinar as cinéticas da oxidação e as energias de ativação destas ligninas. Ligninas oxidadas apresentam fortes propriedades quelantes e podem ser aplicadas no tratamento de efluentes para remoção de metais pesados. A oxidação foi realizada em meio ácido acético utilizando o sistema catalítico Co/Mn/Br à 50, 80 e 115°C por 5 h. A energia de ativação calculada para as ligninas de bagaço e de palha apresentaram um valor de 23,4 kJ/mol e 34,2 kJ/mol, respectivamente, indicando que a lignina de palha é mais reticulada. O estudo cinético da oxidação foi avaliado por UV-Visível. Espectros de infravermelho de várias amostras de ligninas oxidadas foram submetidas à Análise por Componentes Principais (PCA). Os resultados mostraram suaves modificações na estrutura da lignina após a reação de oxidação. A lignina obtida pela técnica de explosão a vapor foi testada em resinas para fabricação de aglomerados, juntamente com resinas à base de farinha de soja e de tanino. Foram ainda fabricadas resinas utilizando o glioxal em substituição do formaldeído, que é um material tóxico. Lignina glioxilada foi adicionada à resina de farinha de soja glioxilada em substituição das resinas PF ou de isocianato (pMDI), visando uma maior utilização de material natural na resina. As formulações que continham 70 ou 80% de material natural apresentaram resultados dentro dos padrões exigidos. As resinas com 70% de material natural podem ser utilizadas em menor proporção na madeira e também podem ser utilizados tempos de prensagem menores, que são industrialmente significativos. A melhor formulação encontrada foi utilizando farinha de soja pré-cozida glioxilada (SG) com a adição de tanino e pMDI, onde as proporções de material foram SG/T/pMDI 54/16/30 (m/m) .

Palavras-chave: Oxidação de ligninas. Estudo cinético. Resinas. Soja. Tanino. Glioxal. Formaldeído.

ABSTRACT

LABAT, G.A.A. **Kinetic Study of the oxidation of lignins from sugarcane bagasse and straw and application of lignin from sugarcane bagasse in natural-materials-based resins.** 2008. 96f. Dissertation (Master of Science in Industrial Biotechnology) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

Considering the large amount of agricultural residues, such as straw and sugarcane bagasse, generated due to agricultural activities, we sought to develop a project that proposes the use of these residues to obtain products with higher value, to achieve expectations in terms of cost and environment. Bagasse from sugarcane is a by-product generated in large proportions in Brazil. São Paulo State introduced a law which prohibits the practice of burning for harvesting because of causing serious environmental problems and damage to the health of the population of cities close to cane producers, making straw an other abundant residue. Sugarcane bagasse and straw are burned in boilers for generation of energy in sugar and alcohol industries. However, excess of those by-products could be used to obtain products with higher value, as cellulosic pulps with applications in cardboard packing and the application in resins for the manufacture of particleboard. For the integral use of the vegetable biomass it is necessary separate the major components: cellulose, hemicellulose and lignin, and for this purpose ethanol-water pulping and steam explosion process were used, with the sugarcane bagasse and straw. Lignins obtained by ethanol-water pulping were oxidized in acidic medium under different conditions to study kinetics of the oxidation and calculate the activation energies of these lignins. Oxidized lignins presents very strong chelating properties and could be applied in effluents treatments for heavy metals removal. The oxidation of lignins were performed using acetic acid and Co/Mn/Br catalytical system at 50, 80 and 115°C for 5 h. Activation energy (E_a) was calculated for lignins from sugarcane bagasse and straw and presented E_a of 34.4 kJ.mol⁻¹ and 23.3 kJ.mol⁻¹, respectively, indicating higher crosslinked formation for straw. A kinetic study of the oxidation was evaluated by UV/Visible. FTIR spectra of various samples of oxidized lignins were submitted to Principal Component Analysis (PCA). The results showed slight structure modifications in lignins after oxidation reaction. Lignin obtained by the steam explosion process was tested in resins for the manufacture of particleboards, together with resin-based soy flour and tannin. Resins were manufactured to substitute formaldehyde (a toxic material) with glyoxal. Glyoxalated lignins were added to glyoxalated soy flour in place of PF resins or the isocyanate (pMDI), aiming greater use of natural materials in resins. Adhesive resin formulations in which the total content of natural material is either 70 or 80% of the total resin solids content gave good results. The resins comprising 70% by weight of natural material can be used in a much lower proportion on wood chips and can afford pressing times fast enough to be significant under industrial panel pressing conditions. The best formulation of all the ones tried was the one based on glyoxalated precooked soy flour (SG), to which a condensed tannin was added in water solution and pMDI, where the proportions of the components SG/T/pMDI was 54/16/30 by weight.

Keywords: Oxidation of lignins. Kinetic study. Resins. Soy flour. Tannin. Glyoxal. Formaldehyde.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da unidade monomérica de taninos condensados.	20
Figura 2. Parte de uma cadeia protéica mostrando as ligações peptídicas.	20
Figura 3. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER, 1989).....	23
Figura 4. Estrutura dos precursores da biossíntese da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).	23
Figura 5. Modelo de uma estrutura de lignina proposta por Adler (FENGEL; WEGENER, 1989).....	24
Figura 6. Fluxograma do processo de fabricação de aglomerados (PLACAS AGLOMERADO, 2008).	33
Figura 7. Estrutura química do pMDI	35
Figura 8. Mecanismo de condensação de ligninas formada pela reação de grupos isocianato com os grupos metilol, introduzidos na lignina por reação de pré-metilolação.	36
Figura 9. Aparelhagem para a oxidação da lignina	40
Figura 10. Esquema de princípio de funcionamento de TMA (SIMON, 2002).	46
Figura 11. Ligninas provenientes de bagaço (A) e palha (B) de cana.	50
Figura 12. Espectro de infravermelho da lignina de palha de cana-de-açúcar.	51
Figura 13. Espectro de infravermelho da lignina de bagaço de cana-de-açúcar.	51
Figura 14. Gráfico da Energia de Ativação Média aparente para a reação de oxidação da lignina de palha em meio ácido.	55
Figura 15. Gráfico da Energia de Ativação Média aparente para a reação de oxidação da lignina de bagaço em meio ácido.	55
Figura 16. Espectros de infravermelho de 400-4000 cm^{-1} das alíquotas obtidas do experimento realizado na temperatura de 80°C para a lignina de palha.	57
Figura 17. Variância explicada para cada componente principal para a reação de oxidação com ligninas de (a) palha de cana (b) bagaço de cana.....	58

Figura 18. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 e CP1 x CP3 para a reação de oxidação de lignina de palha em diferentes temperaturas	59
Figura 19. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 e CP1 x CP3 para a reação de oxidação de lignina de bagaço em diferentes temperaturas	59
Figura 20. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 para a reação de oxidação de lignina de bagaço e de palha mantendo temperatura constante.....	60
Figura 21. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 para a reação de oxidação de lignina de bagaço e de palha com os pontos separados por tempo.....	61
Figura 22. Gráficos dos valores dos escores de CP1 e CP2 x temperatura mantendo tempo constante.....	62
Figura 23. Gráfico de loadings de CP1, CP2 e CP3 para a reação de oxidação da lignina de (a) palha (b) bagaço.	64
Figura 24. Gráfico de loadings de CP1, CP2 e CP3 para a reação de oxidação da lignina de palha e bagaço num mesmo tratamento estatístico.....	65
Figura 25. Curvas de TMA de farinha de soja reagida com formaldeído (SF) e farinha de soja reagida com formaldeído e fenol (SFP) no qual foram adicionados pMDI em solução.....	67
Figura 26. Curvas de TMA de farinha de soja pré-cozida (Sp) e farinha de soja normal (Sn) reagidas com formaldeído (F) e lignina de bagaço de cana (L), no qual foram adicionados pMDI em solução.	68
Figura 27. Curvas de TMA de farinha de soja (S) + lignina de bagaço de cana (L) reagidas em diferentes proporções de massa.	68
Figura 28. Curvas de TMA de farinha de soja reagida com formaldeído (SF) e depois adicionados tanino condensado (T) e pMDI.....	69
Figura 29. Curvas de TMA de farinha de soja reagida com glioxal (SG) e depois adicionados tanino condensado (T) e pMDI.....	70
Figura 30. Curvas de TMA de misturas de resinas baseadas em lignina e farinha de soja glioxiladas. Ligninas de bagaço de cana e de baixa massa molar da Índia foram utilizadas.	70

Figura 31. Teste de resistência à tração perpendicular em relação às faces do aglomerado.....	74
Figura 32. Espectro de ^{13}C NMR de farinha de soja original.....	79
Figura 33. Espectro de ^{13}C NMR de farinha de soja reagida com formaldeído.....	80
Figura 34. Espectro de ^{13}C NMR de farinha de soja reagida com glioxal.	81
Figura 35. Espectro de CP-MAS ^{13}C NMR de lignina de bagaço de cana original.	82
Figura 36. Espectro de CP-MAS ^{13}C NMR de lignina de bagaço de cana original reagida com glioxal.	83
Figura 37. Espectro de Infravermelho de lignina de bagaço de cana original e reagida com glioxal.	85
Figura 38. Espectro de Infravermelho de lignina da Índia original e reagida com glioxal.	85
Figura 39. Espectro de Infravermelho de farinha de soja original e reagida com formaldeído ou glioxal.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação dos resultados encontrados na análise química do bagaço in natura.....	25
Tabela 2. Resultados encontrados na análise química de palha in natura	25
Tabela 3. Valores de constante de velocidade e R^2 (entre parênteses) para reação de oxidação de lignina de palha de cana.	53
Tabela 4. Valores de constante de velocidade e R^2 (entre parênteses) para reação de oxidação de lignina de bagaço de cana.....	53
Tabela 5. Características de resinas preparadas com farinha de soja pré-cozida por reação com formaldeído ou glioxal, lignina reagida com glioxal e PF.....	71
Tabela 6. Parâmetros do programa de prensagem utilizado para fabricação dos aglomerados de madeira.....	73
Tabela 7. Resultados de aglomerados de madeira de diferentes resinas de farinha de soja. Tempo de prensagem de 7,5 min e 10% de adesivo seco na madeira.	75
Tabela 8. Resultados de aglomerados de madeira para melhor formulação (SG/T/pMDI = 54/16/30 por massa). Efeito: (1) da porcentagem de resina na madeira seca e (2) tempo de prensagem.....	77
Tabela 9. Resultados de aglomerados de madeira de diferentes misturas de farinha de soja glioxilada com lignina glioxilada e formulações controle. Tempo de prensagem de 7,5 min e 10% de adesivo seco na madeira.	78
Tabela 10. Valores de IB em função do tempo imerso em água fervente.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS

IB	Força interna (do inglês Internal Bond)
IR	Infravermelho
LBG	Lignina de bagaço de cana glicoxilada
LIB	Lignina da Índia glicoxilada
MOE	Módulo de elasticidade
PCA	Análise por Componentes Principais
PF	Resina Phenol-formaldeído
pMDI	polimérico 4,4'-metildifenildiisocianato
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SF	Resina soja-formaldeído
SFL	Resina soja-formaldeído-lignina
SFLB	Resina de soja-lignina de bagaço-formaldeído
SFP	Resina soja-formaldeído-fenol
SG	Resina soja-glicoxal
T	Tanino
TMA	Análise termomecânica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Materiais Naturais	18
2.2	Taninos	18
2.3	Farinha de soja	20
2.4	Procedência do bagaço e da palha da cana	21
2.5	Utilização da palha e do bagaço	22
2.6	Composição do bagaço e da palha da cana	22
2.7	Algumas aplicações da lignina	26
2.8	Caracterização espectroscópica da lignina	26
2.9	Reações de oxidação	27
2.9.1	Oxidação em meio alcalino	27
2.9.2	Oxidação em meio ácido	28
2.10	Análise por componentes principais (PCA)	29
2.11	Fabricação de aglomerados	30
2.11.1	Trituração	30
2.11.2	Secagem	31
2.11.3	Classificação	31
2.11.4	Mistura com a cola	31
2.11.5	Distribuição	31
2.11.6	Prensagem	32
2.12	Características dos reagentes de resinas	33
2.12.1	Formaldeído	33
2.12.2	Glioxal	34
2.12.3	pMDI	34
2.13	Resinas baseadas em lignina	35
2.14	Resinas utilizadas industrialmente	37
3	OBJETIVOS	38
4	METODOLOGIA	39
4.1	Origem da biomassa	39

4.2	Obtenção dos licores	39
4.2.1	Polpação etanol-água	39
4.2.2	Processo de explosão a vapor:	39
4.3	Precipitação da lignina presente no licor etanol-água.....	40
4.4	Oxidação da lignina em meio ácido.....	40
4.5	Análise Espectroscópica das Ligninas Oxidadas	41
4.5.1	Espectroscopia no UV-Vísivel	41
4.5.2	Espectroscopia no infravermelho	41
4.6	Fabricação das resinas	42
4.6.1	Resina (Soja + Formaldeído).....	42
4.6.2	Resina (Soja + Formaldeído + Lignina (ou fenol))	42
4.6.3	Resina (Soja + Glioxal)	43
4.6.4	Resina (Lignina + Glioxal).....	43
4.6.5	Resina PF.....	44
4.7	pH.....	44
4.8	Viscosidade	44
4.9	Cálculo da proporção de sólidos na resina.....	44
4.10	Mistura entre as resinas.....	45
4.11	Análise termomecânica (TMA)	45
4.12	Medição da umidade	47
4.13	Análise Espectroscópica das resinas	47
4.13.1	Espectroscopia de ¹³ C RMN.....	48
4.13.2	Espectroscopia de infravermelho	48
4.14	Fabricação dos aglomerados de madeira	48
4.15	Teste dos aglomerados para exteriores	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Estudo cinético das ligninas.....	50
5.1.1	Precipitação da lignina.....	50
5.1.2	Caracterização das ligninas originais	50
5.1.3	Análise por espectroscopia no UV-visível	52
5.1.4	Análise por espectroscopia no infravermelho	56
5.2	Teste de lignina de bagaço em resinas adesivas com outros materiais naturais	65
5.2.1	Análise em TMA	65

5.2.2	Características das resinas	71
5.2.3	Fabricação dos aglomerados.....	72
5.2.4	Caracterização dos aglomerados de madeira.....	73
5.2.4.1	Densidade	73
5.2.4.2	Resistência à tração perpendicular	74
5.2.5	Espectroscopia de RMN das resinas sólidas	79
5.2.6	Espectroscopia no Infravermelho das resinas.....	84
5.2.7	Teste para exteriores	87
6	CONCLUSÕES.....	88
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos sólidos como matéria-prima em produção industrial tem sido um dos desafios em projetos de pesquisas nas indústrias, institutos de pesquisas e universidades. Um importante resíduo sólido, objeto de estudo deste trabalho é o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, encontrados em abundância no Brasil devido a sua intensa atividade agrícola.

A proposta de utilização de resíduos como o bagaço e palha de cana-de-açúcar na produção de ligninas, com utilização na fabricação de resinas juntamente com outros materiais naturais, é muito interessante, pois atualmente há um grande interesse industrial em substituir os produtos sintéticos pelos naturais ou ainda substituir os produtos tóxicos por produtos que não sejam nocivos, visando à promoção da saúde dos trabalhadores, reduzindo sua exposição a produtos que não sejam nocivos e a manutenção do lucro das empresas, por utilizarem materiais naturais no qual geralmente o custo é mais baixo.

Atualmente as questões ambientais vêm recebendo maior ênfase, com a criação de órgãos controladores e leis ambientais que limitam a quantidade de descargas de materiais tóxicos nas correntes de ar, córregos, rios e lagos e também a exposição humana a esses materiais.

A exposição aos materiais nocivos, como o formaldeído, pode provocar vários problemas de saúde como irritação, sensibilidade imunológica imediata, mutagênese e carcinose, podendo levar à morte.

A proposição da união entre a eliminação de um resíduo para obtenção de produtos de maior valor agregado e a otimização do produto existente, como a utilização de lignina, farinha de soja e tanino na produção de resinas, aumentando a quantidade de materiais

naturais na mesma e extinguindo o uso do formaldeído, pode ser de grande importância considerando o fator econômico, as questões ambientais e a saúde humana.

O estudo cinético do comportamento da oxidação de ligninas é importante para otimizar as condições ideais de oxidação e assim aplicar esta otimização para obtenção de ligninas oxidadas que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes com metais pesados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais Naturais

Atualmente a grande maioria dos produtos industriais provenientes de madeira é constituída também de adesivos sintéticos que têm como função dar aderência ao produto final. As resinas adesivas utilizadas são, em geral, à base de formaldeído.

As considerações em relação ao meio ambiente e à saúde humana têm iniciado a introdução de padrões mais severos em relação à emissão de formaldeído e produtos tóxicos em geral. Considerando este fato juntamente com o aumento em custos de resinas sintéticas derivadas de petróleo, intensificaram-se os interesses em outras alternativas, como utilização de resinas com base em produtos naturais, que são ambientalmente corretos. Entre estes produtos, podem ser citados, a lignina, o tanino e a farinha de soja. Assim, resinas livres de formaldeído, como taninos condensados (KAMOUN *et al.*, 2003; PICHELIN *et al.*, 2006; PIZZI, 1994; PIZZI *et al.*, 1995), ligninas (EL MANSOURI *et al.*, 2007a; EL MANSOURI *et al.*, 2007b; LEI *et al.*, 2007; PIZZI, 2006), óleos vegetais (PIZZI, 2006) e proteína e farinha de sojas (LIU; LI, 2007; LORENZ *et al.*, 2006; WESCOTT *et al.*, 2006) têm sido propostas.

2.2 Taninos

Taninos são polímeros de constituintes flavonóides e comportam-se como típicos fenóis em reações com formaldeído (PIZZI, 1994) e podem ser hidrolisados por ácidos ou enzimas.

Os taninos podem ser classificados em duas classes: hidrolisáveis e condensáveis. Os hidrolisáveis consistem de muitos componentes individuais e oligômeros, mas são todos baseados em combinações de ácido gálico, açúcares (principalmente glicose) e misturas de

fenóis simples como pirogalol e ácido elágico (DUNKY *et al.*, 2001), presentes em ruibarbo, cravo, pétalas de rosa vermelha, hamamélis, castanheira, etc.

Taninos condensados constituem mais de 90% do total de produção mundial de taninos. São constituídos de oligômeros e polímeros formados pela policondensação de duas ou mais unidades de 3-flavanol e 3,4-flavandiol. Eles são predominantemente responsáveis pela coloração marrom na madeira após sua exposição ao ar e são amplamente distribuídos em plantas lenhosas e ainda extraídos de várias espécies de Acácia (wattle ou mimosa) *Schinopsis* (quebracho) e *Tsuga* (hemlock) (DUNKY *et al.*, 2001).

As substâncias tanantes obtidas de vegetais possuem propriedades características que consistem em se combinarem com as proteínas da pele dos animais, tornando-as imputrescíveis. Elas adsorvem os metais dissolvidos em água e devido a essa propriedade, podem ser então empregadas com sucesso nas indústrias de curtimento de couro, tintas, anticorrosivos, floclulantes, bebidas, plásticos, etc (SILVA, 1999).

Em sua composição pura os taninos são incolores, mas adquirem cor rapidamente após extração devido à facilidade de oxidação de subunidades fenólicas formando quinonas (DUNKY *et al.*, 2001). Seu papel biológico é a defesa química das plantas contra o ataque de herbívoros vertebrados ou invertebrados (dificuldades na digestão, produção de compostos tóxicos a partir da hidrólise dos taninos) e contra microrganismos patogênicos.

Neste trabalho foi utilizado o tanino mimosa, classificado como condensado (figura 1), onde $R_1 = OH$, $R_2 = H$ e $R_3 = OH$.

Figura 1. Estrutura química da unidade monomérica de taninos condensados.

2.3 Farinha de soja

A farinha de soja é uma proteína, ou seja, um composto orgânico de estrutura complexa e massa molecular elevada (de 5.000 a 1.000.000 ou mais unidades de massa atômica). Proteínas são sintetizadas pelos organismos vivos através da condensação de um grande número de moléculas de alfa-aminoácidos, por ligações denominadas peptídicas. Elas são constituídas por dois grupos funcionais: o grupo amina ($R-NH-$) e o grupo carboxil ($R-CO-$), derivados dos aminoácidos e que estabelecem as ligações peptídicas (figura 2).

Uma cadeia de aminoácidos denomina-se de "peptídeo". O termo proteína é dado quando na composição do polipeptídeo entram centenas ou milhares de aminoácidos.

Figura 2. Parte de uma cadeia protéica mostrando as ligações peptídicas.

As ligações entre aminoácidos denominam-se ligações peptídicas e estabelecem-se entre o grupo amina de um aminoácido e o grupo carboxila de outro aminoácido, com a perda de uma molécula de água (LEHNINGER, 1976).

2.4 Procedência do bagaço e da palha da cana

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é uma gramínea originária da Índia e foi introduzida no Brasil logo após seu descobrimento (PAIVA, 1981). Um dos principais resíduos da cana-de-açúcar gerados em grande proporção é o bagaço (MATIOLLI *et al.*, 1998), que representa em média de 12 a 14% da massa seca da cana (ICIDCA, 1987).

A lei nº 11.241 de 19 de setembro de 2002 do governo do Estado de São Paulo estabeleceu a eliminação da queima da palha nos canaviais, intensificando a quantidade de resíduos gerados. De início a eliminação está sendo gradativa de modo que em 2006 30% da queima foi eliminada e que até 2021 a eliminação da queima da palha seja de 100%. Esta lei possui a atualização de alguns incisos da lei 10547 de 2 de maio de 2000 que permite o emprego do fogo em práticas agrícolas, determinando esta como uma prática controlável (LEGISLAÇÃO, 2006).

Aproximadamente 280 kg de resíduo é produzido para cada tonelada de cana utilizada nas indústrias produtoras de álcool, pois 140 kg de palha e 140 kg de bagaço são gerados em média.

A Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) estimou a produção de cana-de-açúcar em 528 milhões de toneladas na safra de 2007/08 (CONAB, 2008). Portanto, a produção de resíduos da cana, no ano de 2007/08 será de aproximadamente 148 milhões de toneladas.

2.5 Utilização da palha e do bagaço

Em termos energéticos, as indústrias de açúcar e álcool são sustentáveis, pois cerca de 90 % do bagaço (poder calorífico de $18,322 \text{ kJ.kg}^{-1}$) é utilizado; no entanto, o consumo pode ser reduzido para cerca de 70 % se o sistema de geração de vapor for otimizado.

A palha também pode ser misturada ao bagaço para ser queimada para geração de energia devido ao fato de possuir um poder calorífico um pouco maior que do bagaço, $18,870 \text{ kJ.kg}^{-1}$ (RIPOLI *et al.*, 2000), mas com o agravante de possuir mais cinzas.

Pode-se fazer o uso dos excedentes desses resíduos para a obtenção de produtos de maior valor agregado, pois atualmente estão sendo cada vez mais estudados métodos que utilizem resíduos agrícolas para obtenção de produtos químicos, como por exemplo, a produção de polpa celulósica com aplicações em miolo de papelão (COSTA, 2005), a obtenção da lignina oxidada, que incorpora grupos mais polares, como carbonilas, tornando o material mais adequado para a quelação de metais, com aplicações diretas no tratamento de efluentes (GONÇALVES; LUZ, 2001a) e ainda a aplicação da lignina em resinas para fabricação de aglomerados (EL MANSOURI *et al.*, 2007a; EL MANSOURI *et al.*, 2007b; LEI *et al.*, 2007).

2.6 Composição do bagaço e da palha da cana

Os resíduos provenientes de cana-de-açúcar (bagaço e palha) são materiais lignocelulósicos. De forma geral, os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente por três componentes macromoleculares: celulose, lignina e polioses (hemicelulose) (KLEMM *et al.*, 1998).

A celulose é um polímero linear (parte amorfo e parte cristalino) e é formada por unidades de glicose unidas por ligações etéreas do tipo β -(1,4) a partir das hidroxilas dos

carbonos 1 e 4 de duas unidades de glicose, com a eliminação de uma molécula de água. A unidade repetitiva da cadeia de celulose é a celobiose, mostrada na figura 3 (FENGEL; WEGENER, 1989). A celulose é amplamente utilizada na fabricação de papel e a sua maior fonte é a madeira (ANFPC, 1995). Estudos são também dirigidos à obtenção de celulose a partir do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de papel, mas as polpas obtidas apresentam propriedades indesejadas com valores muito baixos de viscosidade (COSTA, 1999), porém podem ser usadas como miolo de papelão (COSTA, 2005).

Figura 3. Estrutura da celulose. Parte central da cadeia molecular (FENGEL; WEGENER, 1989)

As polioses (ou hemiceluloses) estão intimamente associadas à celulose na parede da célula vegetal e são compostas por diferentes unidades de açúcares formando cadeias ramificadas. Apresentam-se na forma de homopolímeros (exemplo: xilana, formado de xilose) ou heteropolímeros (exemplo: glucomanana formado por glicose e manose) (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 4. Estrutura dos precursores da biossíntese da lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina é uma macromolécula altamente complexa e ramificada, gerada pela polimerização desidrogenativa, iniciada por enzimas, a partir de álcoois hidroxicinâmicos (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico) (Figura 4). A copolimerização desses álcoois produz uma macromolécula heterogênea de alta massa molar, opticamente inativa e polidispersa. A lignina é principalmente constituída de unidades fenilpropano associadas por ligações estáveis do tipo C-C, aril-éter e aril-aril (HIGUCHI, 1990), como ilustrado na figura 5 que mostra um modelo de estrutura de lignina de abeto (*Picea abies*) (FENGEL; WEGENER, 1989).

Figura 5. Modelo de uma estrutura de lignina proposta por Adler (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina está presente nos espaços entre as células adjacentes, conferindo às plantas resistência ao esforço mecânico e formando uma barreira contra o ataque de microrganismos. Ela é altamente resistente à biodegradação e contribui para a proteção de celulose e hemicelulose contra a hidrólise enzimática (ERIKSSON *et al.*, 1990).

A metodologia de caracterização química de materiais lignocelulósicos baseada na hidrólise dos carboidratos e sua determinação cromatográfica foi descrita detalhadamente por ROCHA (2000). A lignina é determinada por gravimetria.

A composição química da palha e do bagaço de cana, provenientes de várias usinas, foi obtida em nosso laboratório (Grupo de Conversão de Biomassa Vegetal e Modelagem Matemática - GCBM), conforme dados das tabelas 1 e 2:

Tabela 1. Comparação dos resultados encontrados na análise química do bagaço in natura

Componentes	MORIYA (2003) (Usina Ester)	COSTA (1999)	URBANO e GONÇALVES (1996)	SILVA (1995)
Glucana (celulose)	55,68	51	43,6	43
Polioses	17,86	25	27,6	28
Lignina	23,05	21	20,2	23
Cinzas	2,22	3	1,3	1,5
Extrativos	-	-	7,4	3,5

Tabela 2. Resultados encontrados na análise química de palha in natura

Componentes	LUZ (2004) Usina Ester
Glucana (celulose)	33,30
Polioses	27,43
Lignina	26,1
Cinzas	2,55
Extrativos	-

2.7 Algumas aplicações da lignina

Uma pequena quantidade de lignina é utilizada para fabricação de dispersantes e aditivos de concreto (GARDZIELLA, *et al.*, 1999). Ela ainda pode ser utilizada na obtenção de formulações de liberação controlada de herbicidas (FERRAZ *et al.*, 1997), na produção de compensados e surfactantes (CHUM *et al.*, 1985), coque metalúrgico (NASCIMENTO; SCHUCHARDT, 1987), na quelação de metais e na fabricação de resinas como já mencionado antes.

2.8 Caracterização espectroscópica da lignina

Devido a sua natureza aromática, a lignina absorve fortemente na região do ultravioleta, sendo os espectros de diferentes preparações geralmente bastante semelhantes. Os espectros de UV-visível de todas as amostras de lignina apresentam além da banda de extinção de alcanos por volta de 207 nm, um pico ao redor de 280 nm, típico de estruturas aromáticas fenólicas presentes na lignina, que possuem substituintes metoxil, além de uma cadeia carbônica em posição *para* ao grupo OH fenólico. Essa banda pode também estar relacionada a estruturas do tipo α -carbonil fenólicas e o aumento de sua intensidade está relacionado ao aumento de oxidação da lignina, já que possui coeficiente de extinção 3 a 4 vezes maior que os da estrutura sem carbonila, com a utilização de compostos modelo. Neste trabalho partimos da premissa que este comportamento possa ser aplicado também à molécula de lignina e que ocorra a incorporação de grupos oxigenados, como C=O, preservando a estrutura da lignina. O pico a 280 nm é geralmente utilizado para avaliar a concentração de ligninas em solução (GOLDSCHMIDT, 1971).

O espectro de ligninas no infravermelho apresenta, normalmente, como bandas principais, as provenientes dos grupos hidroxilas (em 3400 cm^{-1}), de ligações C-H alifáticas

(em 2900 cm^{-1}), de ligações C-C aromáticas (em 1600 e 1510 cm^{-1}) e de grupos carbonilas (em 1668 cm^{-1}) (PHILLIPP, 1981).

2.9 Reações de oxidação

As reações de oxidação de ligninas podem ser realizadas tanto em meio ácido quanto em meio alcalino (GONÇALVES *et al.*, 2001a).

2.9.1 Oxidação em meio alcalino

A oxidação de lignina em meio alcalino é muito bem explorada, podendo ser realizada de diversas formas, como nos mostra a literatura: oxidação de lignina kraft para obtenção de compostos fenólicos (siringaldeído, vanilina, ácido sirínico e ácido vanílico) utilizando oxigênio como oxidante e sais de cobre (II) e cobalto (II) como catalisadores, estudando o efeito da temperatura, o tempo de reação, a pressão de oxigênio, a concentração de álcali e de catalisadores e a distribuição de produtos obtidos (VILLAR *et al.*, 2001) e utilizando também nitrobenzeno e cobre como oxidantes, estudando o tempo de reação, a concentração de oxidante e a distribuição dos produtos em rendimento, concluindo que o oxidante mais efetivo é o nitrobenzeno (VILLAR *et al.*, 1997).

Outras condições de oxidação de ligninas também podem ser citadas: oxidação com peróxido de hidrogênio alcalino (GARTNER; GELLERSTEDT, 2000, 2001), com peróxido de hidrogênio alcalino e oxigênio molecular (KADLA *et al.*, 1999); oxidação de lignina de bagaço de cana num reator catalítico de três fases utilizando ar atmosférico como oxidante e paládio em gama-alumínio como catalisador, com o objetivo de produzir aldeídos aromáticos em um regime contínuo (SALES *et al.*, 2004), oxidação de ligninas para dimetoxibenzoquinonas (BOZELL *et al.*, 2000) e oxidações de compostos modelo de lignina (ALVES *et al.*, 2003).

2.9.2 Oxidação em meio ácido

Na literatura há poucos trabalhos sobre oxidação de ligninas em meio ácido, evidenciando que este assunto necessita de estudos mais aprofundados para uma melhor investigação e até uma possível comparação com a oxidação em meio alcalino, já bem avaliada na literatura.

Oxidações em meio ácido já foram realizadas utilizando ligninas de bagaço de cana em ácido acético com sais de cobalto e manganês e também ácido bromídrico como catalisadores, na presença de anidrido acético utilizando oxigênio como oxidante (GONÇALVES; BENAR, 2001); na produção de vanilina e ácido vanílico, sob pressão de oxigênio sendo variada entre 0,5 e 1,5 MPa mostrando que esta influencia as condições termodinâmicas e cinéticas da reação de oxidação (GONÇALVES; SCHUCHARDT, 1999) e também sob pressão de 0,1 a 1,5 MPa e acetato de cobalto como catalisador, monitorando os produtos obtidos por cromatografia (GONÇALVES *et al*, 1997). A oxidação em meio ácido também já foi realizada utilizando ligninas de bagaço de cana obtidas pelos métodos de explosão a vapor e Acetosolv (GONÇALVES; FERRETTI, 2003).

Neste projeto optou-se pela oxidação química da lignina em meio ácido com o uso de sistema catalítico $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{HBr}$. O sistema catalítico é baseado na oxidação de compostos alquilaromáticos por O_2 . A reação do sal de cobalto(II) com O_2 forma o bromoacetato de cobalto(III), que é decomposto por clivagem homolítica para regeneração do cobalto(II) e do radical bromo. Em seguida o radical bromo remove um elétron do anel aromático da lignina. Os íons manganês(II) agem no sistema decompondo o cobalto(III) (PARTENHEIMER, 1991).

Métodos de oxidação da lignina em meio ácido empregam principalmente o sistema Amoco, utilizado na auto-oxidação de alquilbenzenos para aldeídos e ácidos carboxílicos,

catalisada por metais como cobalto e manganês (SHELDON; KOCHI 1981). A reação se processa via transferência inicial de 1 elétron do substrato para o catalisador metálico e concomitante formação de um intermediário cátion radical, como mostrado genericamente nas equações 1 e 2.

A facilidade de transferência de um elétron está diretamente relacionada ao potencial de ionização dos hidrocarbonetos aromáticos, sendo que substituintes doadores de elétrons, tais como metoxil, abaixam o potencial de oxidação de ligninas dissolvidas em ácido acético (FENGEL; WEGENER 1989).

2.10 Análise por componentes principais (PCA)

Para a caracterização da lignina é amplamente utilizada a espectroscopia no infravermelho, porém as mudanças nos espectros das ligninas podem ser tão pequenas que não apresentam diferenças evidentes. Para que fosse possível retirar o máximo de informação dos espectros, os dados foram submetidos a análise por componentes principais (PCA) usando os softwares de domínio público BIOTEC e FAEN, desenvolvido por Bruns (1994), para evidenciar efetivas mudanças nas ligninas oxidadas.

Através da análise por PCA, a redução de variáveis através de critérios objetivos permite a construção de gráficos bidimensionais gerando pontos (scores) que podem ser facilmente analisados, sendo possível construir agrupamentos entre as amostras ou espectros mostrando suas similaridades ou diferenças. A análise por componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras, onde CP1 (componente principal 1) fornece mais informações que 2 e 3, e assim sucessivamente (BEEVE;

KOWALSKI, 1987). O gráfico de scores do componente principal 1 versus o componente principal 2 forma uma janela estatisticamente privilegiada pela observação dos pontos no espaço bidimensional (BEEVE; KOWALSKI, 1987; FERRAZ *et al.*, 2000; MIRANDA *et al.*, 1998).

A análise por componentes principais tem sido uma importante ferramenta na pesquisa com materiais lignocelulólicos. Cita-se a avaliação da ação de microrganismos sobre o bagaço de cana-de-açúcar (COSTA, 1999; GONÇALVES *et al.*, 2001b), a hidroximetilação de lignina (BENAR *et al.*, 1999; SOUZA *et al.*, 2001), a avaliação de quelantes obtidos por oxidação química e enzimática da lignina (GONÇALVES; LUZ, 2001b; SOTO OVIEDO, 1998) o estudo da reticulação de poli(álcool vinílico) (MIRANDA *et al.*, 2001) e o branqueamento e caracterização de polpa Acetosolv (GONÇALVES; RUZENE, 2001).

2.11 Fabricação de aglomerados

A fabricação de aglomerados é um processo longo e complexo. As principais etapas para fabricação de aglomerados podem ser sucintamente explicadas (GAILLARD *et al.*, 2003). O fluxograma (figura 6) ilustra todas as etapas mencionadas.

2.11.1 Trituração

A madeira utilizada provém diretamente da floresta ou da indústria de transformação de madeira (dejetos). Porém é necessário efetuar uma primeira operação sobre este primeiro material que se apresenta de formas diferentes. A trituração é a etapa que vai permitir de obter as pequenas partículas de madeira a partir do material inicial.

2.11.2 Secagem

As pequenas partículas de madeira verde têm uma umidade variável, geralmente na ordem de 80 à 100%. A operação de secagem tem por objetivo alcançar uma umidade de 2% antes da mistura com a cola. Para esta operação é utilizado um secador.

2.11.3 Classificação

Após secagem, as partículas necessitam ser separadas por granulometria, os mais finos são destinados à fabricação de aglomerados e os mais grossos retornam ao processo. É necessário também retirar as possíveis partículas muito finas (pós) que podem ocasionar a formação de manchas na superfície do aglomerado. Para esta operação são utilizadas peneiras oscilantes.

2.11.4 Mistura com a cola

A mistura de constituintes é efetuada por agitadores e a dosagem é manual ou automática por pesagens sucessivas.

Após preparar as partículas de madeira e a resina, é necessário calcular a quantidade de madeira na entrada do misturador. Para isto é realizada a pesagem contínua. Conhecendo-se a quantidade de partículas de madeira por unidade de tempo, é então variada a quantidade de resina simultaneamente na mesma proporção. Enfim, esta etapa tem por função distribuir regularmente a resina sobre as partículas de madeira. Ela funciona em conjunto com a transferência de cola de uma partícula para outra pelo misturador.

2.11.5 Distribuição

Após as partículas já estarem misturadas com a resina, é necessário distribuir a mistura sobre um suporte que permita seu transporte até a prensa. Os objetivos esperados

são de distribuir as partículas e assegurar uma distribuição regular em peso no sentido longitudinal e transversal. São utilizados dois grandes sistemas para esta operação, uma distribuição mecânica e outra ventilada.

2.11.6 Prensagem

Durante esta etapa a mistura (cola + madeira) é comprimida até espessura desejada e ocorre a cura da cola sob efeito do calor. Existem diferentes modos de prensagem. Os parâmetros ligados à prensagem, como a temperatura ou o tempo de prensagem são capazes de influenciar enormemente a natureza do aglomerado obtido.

A prensagem é uma das fases mais importantes na fabricação de aglomerados de madeira. Além de determinar a espessura e a densidade final, ainda transfere o calor, responsável pela cura da resina (adesivo), proporcionando a consolidação do painel.

Se o colchão possui um alto teor de umidade, tem-se a desvantagem do aumento do tempo de prensagem, tempo esse necessário para a retirada da umidade existente no painel (ELEOTERIO, 2000). Se o processo de prensagem for interrompido antes da evaporação de boa parte da umidade presente no interior do colchão, a pressão de vapor d'água pode proporcionar explosões, deteriorando o painel (CALEGARI *et al.*, 2005).

Após esta etapa, resfria-se o aglomerado e deixa-se estabilizar. Este último procedimento vai permitir que a umidade se homogeneíze por toda espessura e superfície do aglomerado a fim de limitar as tensões internas e de fornecer um aglomerado mais plano.

Figura 6. Fluxograma do processo de fabricação de aglomerados (PLACAS AGLOMERADO, 2008).

2.12 Características dos reagentes de resinas

2.12.1 Formaldeído

O formaldeído é um aldeído de fórmula molecular H_2CO , muito reativo, irritante e quando puro permanece na forma de gás combustível. É preparado geralmente pela oxidação do metanol ou de hidrocarbonetos gasosos (ETHERINGTON, 1997). Possui massa molar de 30,03 g/mol e ponto de ebulição: $-19,5^\circ\text{C}$.

O formaldeído é uma preocupação em ambientes internos, pois pode ser encontrado em residências, escritórios, hospitais etc, emitido de fontes primárias, como materiais de construção, fábrica de móveis, fumaça de cigarro, detergentes, produtos desinfetantes, cosméticos e produtos de papel (BELMAN, 1963; SALTHAMMER, 1994). Ele pode ser utilizado na produção de resinas uréia-formol, fenol-formol e melamínica.

A exposição de curta duração a altas concentrações ao formaldeído pode ser fatal; entretanto o limiar de odor é suficientemente baixo que irritação dos olhos e de membranas mucosas ocorrerão antes destes níveis serem alcançados. Exposições de longa duração a baixas concentrações de formaldeído podem causar dificuldade respiratória, enfisema e a sensibilização. O formaldeído em concentrações acima do limite é classificado como carcinogênico humano e tem sido relacionado com câncer dos pulmões, nasal e com possível câncer no cérebro e leucemia.

Os sintomas de intoxicação são irritação dos olhos, nariz e garganta, lacrimação, queimadura no nariz, tosse, espasmos bronquiais, irritação pulmonar e dermatite. Os órgãos atingidos são os do sistema respiratório, olhos e pele (CETESB, 2007).

2.12.2 *Glioxal*

O glioxal é um aldeído de fórmula molecular $C_2H_2O_2$ e utilizado como solubilizador e reagente de reticulação. Apresenta massa molar de 58,04 g/mol e ponto de ebulição de 51 °C. É considerado um composto inflamável quando cozido em óleos a altas temperaturas.

O glioxal é um aldeído não-tóxico (rato LD50 2960 mg/kg; camundongo LD50 1280 mg/kg) (NIOSH, 2000), não volátil, porém menos reativo que o formaldeído que é tóxico (rato LD50 100 mg/kg; camundongo LD50 42 mg/kg) (NTIS, 1977). LD50 é a quantidade de produto ingerida necessária para matar metade dos animais em teste.

2.12.3 *pMDI*

O pMDI polimérico (4,4'-metildifenildiisocianato - figura 7) apresenta grande importância em mousses termo-isolantes e também para colagem de madeira-metal e madeira-plástico em combinação com as resinas PVA (poli-acetato de vinila). Na fabricação

de aglomerados ele garante tempos curtos de prensagem e pode ser utilizado em aglomerados para exteriores.

Figura 7. Estrutura química do pMDI

O pMDI não emite formaldeído, mas possui um alto custo e grupos $N=C=O$ (isocianatos) livres que podem ser prejudiciais à saúde humana (SIMON, 2002).

2.13 Resinas baseadas em lignina

Pela sua estrutura fenólica, a lignina pode ser usada como adesivo em substituição do fenol, entretanto as reações de condensação são menos efetivas que em resinas PF devido ao menor número de posições livres no anel aromático da lignina, pois podem existir grupos metoxilas nas posições reativas (PIZZI, 1994).

A primeira etapa da fabricação da resina de lignina é a sua reação com grupos metilol, pois os grupos OH são muito reativos com pMDI. A reação geralmente ocorre em posição orto livre (orto em relação ao grupo fenólico), pois na posição *para* encontra-se a cadeia carbônica e as posições 6 e 2 são menos reativas.

A reação da lignina metilolada com o isocianato polimérico fornece uma pequena quantidade de ligações do tipo pontes de metileno, pela baixa reatividade da lignina. A reação de condensação ocorre em sua maior parte em forma de ligações uretanais. Reações de condensações adicionais são fornecidas pelos grupos isocianatos (Figura 8) (PIZZI, 1994).

Figura 8. Mecanismo de condensação de ligninas formada pela reação de grupos isocianato com os grupos metilol, introduzidos na lignina por reação de pré-metilolação.

2.14 Resinas utilizadas industrialmente

As resinas adesivas em que o índice total do material natural é muito mais elevado e adição sintética dos materiais é minimizado, são de interesse considerável. Isto seria ainda mais interessante se pudesse ser acoplado com a eliminação total de formaldeído e ainda manter uma boa eficiência nos tempos de prensagem e nas características mecânicas. O glioxal foi testado em adesivos contendo ligninas (EL MANSOURI *et al.*, 2007a; EL MANSOURI *et al.*, 2007b; LEI *et al.*, 2007) e adesivos contendo taninos (BALLERINI *et al.*, 2005) em substituição do formaldeído, para a aplicação em aglomerados de madeira.

Algumas destas resinas já estão em uso industrial e apresentam um bom desempenho, ou seja, os adesivos de tanino (PICHELIN *et al.*, 2006; PIZZI, 1994; PIZZI *et al.*, 1995; PIZZI, 2006), porém a fonte destes está limitada. Sua utilização é de interesse para o uso de materiais alternativos ou para co-reação com outros materiais mais abundantes e livremente mais disponíveis, tais como a farinha de soja e a lignina para estender seu uso.

Os hidrolisados da proteína de soja ou da farinha de soja são produtos comerciais abundantes que têm sido utilizados para formular adesivos de madeira de acordo com duas diferentes reações. A primeira é a pré-reação da proteína ou da farinha de soja com formaldeído e com o fenol sintético para obtenção das resinas. Nesse processo é usado soja-fenol-formaldeído ou uma combinação com uma proporção relativamente pequena de isocianato (pMDI) (LORENZ *et al.*, 2006; WESCOTT *et al.*, 2006), e a proporção do material natural é de até 60%. A segunda reação é da proteína de soja com o anidrido maleico seguido por endurecimento com o polietilenoimina (LIU; LI, 2007). Ambas as reações são boas, mas contêm quantidades consistentemente elevadas de materiais sintéticos: a primeira de fenol, formaldeído e pMDI, e a segunda de anidrido maleico e polietilenoimina que é um material de alto custo.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é destinar os resíduos industriais para fabricação de materiais com maior valor agregado, estudando a cinética de oxidação de ligninas provenientes da palha e do bagaço da cana e testando a potencialidade da lignina de bagaço misturada à outros materiais naturais na fabricação de resinas com maior proporção de materiais naturais. Para atingir este objetivo foi também estudado.

- A caracterização das ligninas originais para verificação de possíveis grupos funcionais diferentes;
- As cinéticas de oxidação das ligninas obtidas por diferentes resíduos;
- A energia de ativação das reações de oxidação;
- O aumento na proporção de materiais naturais em resina destinadas na fabricação de aglomerados;
- A substituição do formaldeído pelo glioxal;
- A diminuição do tempo de prensagem para fins de comparação com métodos industriais;
- A diminuição da proporção de resina no aglomerado.
- A utilização dos aglomerados fabricados com resinas naturais em exteriores.

4 METODOLOGIA

4.1 Origem da biomassa

O bagaço e a palha utilizados em nosso laboratório foram obtidos da Usina Ester do Estado de São Paulo.

4.2 Obtenção dos licores

4.2.1 Polpação etanol-água

A polpação do bagaço de cana foi realizada com uma mistura etanol-água conforme descrito por CURVELO e PEREIRA (1995), utilizando temperatura de 185°C e tempo de 2 h otimizados por REUZENE (2001) e MORIYA (2003) respectivamente.

Em uma autoclave de aço inox 316 de capacidade de 200 mL provida de agitação horizontal, equipada com termopar e manômetro, foram colocados 10 g de bagaço de cana desmedulado e 100 mL de uma mistura etanol/água 1:1 (v/v) (relação bagaço/solvente 1:10 m/v). A polpa obtida foi lavada com uma mistura de etanol/água 1:1 (v/v) para remoção de licor residual contendo lignina (MORIYA, 2003).

Foi obtido também o licor de polpação etanol-água da palha da cana, resultando num total de 2 licores diferentes (MORIYA *et al.*, 2006).

4.2.2 Processo de explosão a vapor:

A lignina de bagaço de cana foi obtida por explosão a vapor conforme metodologia descrita por SILVA (1995). A lignina foi extraída com NaOH e precipitada com HCl.

4.3 Precipitação da lignina presente no licor etanol-água

Ao licor foi adicionado H_2SO_4 até pH 2 para precipitação da lignina. Após a precipitação o licor foi filtrado e a lignina obtida foi lavada com água destilada, deixada na capela por 12 h, em estufa de 60°C por 24 h e em dessecador contendo pentóxido de fósforo por 2 h para completa remoção da umidade.

4.4 Oxidação da lignina em meio ácido

Os experimentos de oxidação foram realizados em balão de 500 mL de três bocas e fundo redondo, munido de condensador de refluxo e um borbulhador de oxigênio acoplado a um rotâmetro de bola para medição do fluxo. A oxidação foi mantida sob agitação magnética em banho termostatzado de água para as temperaturas de 50°C e 80°C e óleo de silicone para a temperatura de 115°C , conforme esquema da figura 9.

Figura 9. Aparelhagem para a oxidação da lignina

As reações foram realizadas com 200 mL de ácido acético glacial, 2,0 g de lignina, 9,1 mL de HBr 33% (m/v), 0,2 g de acetato de manganês (II) e 1,68 g de acetato de cobalto (GONÇALVES; LABAT, 2004).

Depois da temperatura da reação ter atingido o valor desejado foram coletados do sistema, a cada 30 min, 2 mL de amostra até o final da reação. Uma alíquota de 1 mL dessa amostra foi diluída em 10 mL de ácido acético. Uma alíquota de 1 mL de cada nova amostra foi diluída em 10 mL de água destilada. As amostras foram filtradas para retirar o eventual precipitado de lignina oxidada formado e levadas para leitura na região do ultravioleta.

Os experimentos foram realizados em triplicata para uma melhor avaliação estatística dos resultados. A reação foi mantida por 5 h.

4.5 Análise Espectroscópica das Ligninas Oxidadas

4.5.1 Espectroscopia no UV-Visível

As amostras preparadas foram colocadas em espectrômetro UV-visível CINTRA 20. Os valores de absorbância foram obtidos no comprimento de onda de 280 nm.

4.5.2 Espectroscopia no infravermelho

Para análise na região do infravermelho uma alíquota de cerca de 0,15 mL (3 gotas), de cada amostra, foi gotejada sobre 200 mg de KBr. A mistura foi homogeneizada, seca em estufa (60°C) por 12 h, e mantida em dessecador com pentóxido de fósforo por 24 h. As misturas foram devidamente masseradas e transformadas em pastilhas por prensagem a vácuo. Os espectros de absorbância foram obtidos em um espectrômetro Nicolet Avatar 320 FT-IR a partir das pastilhas circulares de 1 cm de diâmetro e cerca de 1 mm de espessura com resolução de 4 cm⁻¹ e 8 varreduras, e foram normalizados pela banda a 1510 cm⁻¹, correspondente às vibrações dos anéis aromáticos, típica de ligninas e pouco variável de uma

amostra para a outra (FAIX, 1992). Os espectros obtidos tiveram a linha base corrigida pelo programa OMNIC. Foi efetuado um tratamento estatístico de variância das intensidades através da análise por componentes principais (PCA) utilizando-se os softwares BIOTEC e FAEN2 desenvolvidos por BRUNS (1994).

Esse procedimento foi efetuado com todas as ligninas oxidadas obtidas.

4.6 Fabricação das resinas

4.6.1 Resina (Soja + Formaldeído)

Um balão de três bocas de fundo chato equipado com agitação mecânica, termômetro e condensador de refluxo foi carregado com água (709 g), NaOH (28 g), etilenoglicol (5,3 g), e óleo de silicone (10 gotas). A mistura foi aquecida a 70°C e farinha de soja (350 g) foi acrescentada junto à reação com rápida agitação, em seguida a temperatura foi elevada para 90°C. A reação foi mantida entre 88 °C e 92°C por 1 h. Formaldeído 37% (134 g) foi adicionado à reação por um período de 5 min. A reação foi mantida por um tempo adicional de 55 min. A mistura foi então resfriada em um banho de gelo até atingir a temperatura de 35°C.

4.6.2 Resina (Soja + Formaldeído + Lignina (ou fenol))

Um balão de três bocas de fundo chato equipado com agitação mecânica, termômetro e condensador de refluxo foi carregado com água (709 g), NaOH (28 g), etilenoglicol (5,3 g), e óleo de silicone (10 gotas). A mistura foi aquecida a 70°C e farinha de soja (350 g) foi acrescentada junto à reação com rápida agitação, em seguida a temperatura foi elevada para 90°C. A reação foi mantida entre 88 °C e 92°C por 1 h. Formaldeído 37% (134 g) foi adicionado à reação por um período de 5 min. A reação foi mantida por um tempo adicional

de 55 min, seguida por uma adição de fenol (103 g) enquanto resfriada a 75°C por um período de 10 min. NaOH (8,8 g) foi adicionado, seguido por uma segunda adição de formaldeído 37% (167,6 g) e mais duas cargas de NaOH (4,4 g cada). A mistura foi mantida a 75°C por 1,5 h e depois resfriada em um banho de gelo até atingir a temperatura de 35°C (LORENZ *et al.*, 2006; WESCOTT *et al.*, 2006).

Foram realizados experimentos similares, mas utilizando lignina ao invés de fenol. A lignina foi adicionada à pH=12 para uma melhor dissolução (103 g de lignina e 150 g de água).

4.6.3 Resina (Soja + Glioxal)

Um balão de três bocas de fundo chato equipado com agitação mecânica, termômetro e condensador de refluxo foi carregado com água (709 g), NaOH (28 g), etilenoglicol (5,3 g), e óleo de silicone (10 gotas). A mistura foi aquecida a 70°C e farinha de soja (350 g) foi acrescentada junto à reação com rápida agitação, em seguida a temperatura foi elevada para 90°C. A reação foi mantida entre 88 °C e 92°C por 1 h. Glioxal (40% em água) (239 g) foi adicionado à reação por um período de 5 min. A reação foi mantida por um tempo adicional de 2 h e 55 min. A mistura foi então resfriada em um banho de gelo até atingir a temperatura de 35°C.

4.6.4 Resina (Lignina + Glioxal)

29,5 partes por massa de lignina (lignina com 96% de sólido e lignina de bagaço da cana) foram adicionadas a 47,65 partes de água com adição contínua de uma solução de hidróxido de sódio (30%) deixando o pH da solução entre 12 e 12,5 para uma melhor dissolução da lignina que foi facilitada por agitação. Um total de 14,1 partes por massa de solução de hidróxido de sódio (30%) foi adicionado, resultando um pH final entre 12 e 13.

Um balão de três bocas de fundo chato equipado com agitação mecânica, termômetro e condensador de refluxo foi carregado com a solução acima e aquecidos a 58°C. 8,75 partes por massa de glioxal (40% em água) foi adicionado e a reação foi mantida por 8 h.

4.6.5 *Resina PF*

Um balão de 500 mL de três bocas e fundo chato equipado com agitação mecânica, termômetro e condensador de refluxo foi carregado com 94 partes por massa de fenol, 40 partes (20/80) de solução metanol/água e 55 partes por massa de paraformaldeído 96%. Após agitação por alguns minutos a 40°C, a temperatura foi lentamente aumentada para 94°C (refluxo) durante 30 min. Um total de 20 partes por massa de solução de hidróxido de sódio 33% foi adicionado em quatro partes iguais à intervalos de 15 min.

4.7 pH

As medidas de pH das resinas foram realizadas com um potenciômetro Hanna 211.

4.8 Viscosidade

A viscosidade das resinas foi medida a 25°C com um viscosímetro Brookfield modelo RVT utilizando uma velocidade de 100 rpm.

4.9 Cálculo da proporção de sólidos na resina

A proporção de sólidos de cada resina foi calculada por gravimetria. Cerca de 1 g de resina foi deixada em estufa de 105° por 2 h, para a retirada total da humidade, e em seguida foram pesados e realizados os cálculos. Os testes foram realizados em triplicata.

4.10 Mistura entre as resinas

As resinas fabricadas com soja ou lignina foram misturadas a diferentes proporções de tanino e pMDI, ou ainda realizada uma mistura de soja glioxilada e lignina glioxilada com tanino, PF e/ou pMDI.

4.11 Análise termomecânica (TMA)

A análise termomecânica permite estudar a evolução do módulo de elasticidade de materiais em função da temperatura. O princípio consiste em aplicar uma força periodicamente oscilante entre dois valores por uma frequência fixa e medir os deslocamentos resultantes que é a deflexão.

O aparelho termomecânico (figura 10) é constituído de duas partes: o forno que permite aumentar a temperatura da amostra e, a parte mecânica constituída de um dispositivo que aplica uma força sobre a amostra. Essa força é controlada por um dispositivo magnético.

O forno permite aplicar uma temperatura isoterma à amostra por uma duração determinada ou de trabalhar em gradiente de temperatura.

O suporte e o dispositivo aplicador da força são em quartzo para resistir a altas temperaturas e conservar as propriedades mecânicas estáveis para realizar os ensaios. E também pelo fato das variações dimensionais do quartzo em função da temperatura serem muito fracas. O dispositivo magnético permite alterar o sentido da força aplicada na amostra. Um captor de deslocamentos permite medir os deslocamentos resultantes conseqüentes da resposta da amostra.

1 : cano	4 : Forno
2 : Suporte para amostra	5 : Captor de deslocamento
3 : Suporte em quartzo	6 : Dispositivo magnético

Figura 10. Esquema de princípio de funcionamento de TMA (SIMON, 2002).

O método clássico de análise efetuado para os adesivos de madeira consiste em determinar o módulo de Young (E) do material a partir de curvas de deflexão obtidas em função da temperatura, por uma solicitação de tração em função da temperatura por aplicação da fórmula:

$$E = FL_o / (A \cdot L)$$

Onde:

E – módulo de Young dado em MPa (1 MPa = 1 N/mm²)

F – diferença entre as duas forças aplicadas dadas em N, (neste trabalho 0,4N)

L_o – Largura solicitada em tração dada em mm, (neste trabalho 18 mm)

A – Superfície transversal da amostra, (neste trabalho 5,5 mm²)

L – Deflexão medida mm

A partir desta representação gráfica do modulo de Young em função da temperatura, pode-se determinar os máximos em relação às temperaturas correspondentes aos picos e a intensidade destes picos.

4.12 Medição da umidade

Foi controlada a umidade da mistura madeira-resina com o medidor de umidade PROTIMETER MINI. A umidade foi mantida em torno de 15% para garantir uma cura eficiente da resina no aglomerado.

4.13 Análise Espectroscópica das resinas

Amostras de lignina glioxilada e soja reagida com glioxal e formaldeído foram submetidas à evaporação em capela, e depois em estufa de 40°C. Após secagem, as amostras foram maceradas e realizada a análise espectroscópica de ¹³C RMN e de infravermelho.

4.13.1 Espectroscopia de ^{13}C RMN

Foram realizados os testes de ^{13}C RMN de sólidos. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker MSL 300 FT-NMR a uma frequência de 75,47 MHz e uma rotação da amostra de 4,0 kHz. A duração de impulso à 90°C foi de 4,2 ms, o tempo de contato foi de 1 ms, o número de transientes foi cerca de 1000. Os deslocamentos químicos foram determinados relativos ao tetrametilsilano (TMS) usado como controle. A precisão dos espectros foi de 1 ppm. Utilizou-se a sequência TOSS (Total Supression of Sidebands).

4.13.2 Espectroscopia de infravermelho

Para análise na região do infravermelho cerca de 1,5-2,0 mg de amostra foram misturadas em 200 mg de KBr. A mistura foi homogeneizada, devidamente macerada e transformada em pastilhas por prensagem. Os espectros de absorbância foram obtidos em um espectrômetro FTIR-8400 Shimadzu a partir das pastilhas circulares de 1 cm de diâmetro e cerca de 1 mm de espessura com resolução de 4 cm^{-1} e 8 varreduras

4.14 Fabricação dos aglomerados de madeira

Aglomerados de madeira de 350 x 300 x 14 mm de dimensão foram preparados usando uma mistura de partículas de madeira: partículas de faia (*Fagus sylvatica*) e abeto da Noruega (*Picea abies*), utilizando uma pressão máxima de 28 kg/cm^2 e temperaturas de 190 a 195 °C. A porcentagem de resinas utilizada na madeira foi de 10% exceto quando indicado nas tabelas. O tempo total de pressão foi mantido em 7,5 min, porém uma série de aglomerados preparados com redução do tempo de prensagem foi realizada. Todos os aglomerados foram submetidos ao teste de tração.

4.15 Teste dos aglomerados para exteriores

As amostras do aglomerado fabricado com resina de soja + glioxal + 30% de pMDI foram submetidas a teste para exteriores, pois apresentaram ótimos valores de IB (0,74 MPa). As amostras foram mergulhadas em água fervente por 2 h, secas a 103 °C por 16 h e depois realizados os testes de tração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo cinético das ligninas

As polpações foram realizadas utilizando o método etanol-água com a palha e o bagaço da cana-de-açúcar (MORIYA, 2003).

5.1.1 Precipitação da lignina

Nos licores obtidos foram adicionados H_2SO_4 e gelo até atingir pH 2 para uma precipitação eficiente de lignina. As ligninas obtidas foram filtradas, lavadas com água destilada e secas em estufa de 60°C .

Figura 11. Ligninas provenientes de bagaço (A) e palha (B) de cana.

5.1.2 Caracterização das ligninas originais

As ligninas originais foram submetidas à espectroscopia do infravermelho:

Figura 12. Espectro de infravermelho da lignina de palha de cana-de-açúcar.

Figura 13. Espectro de infravermelho da lignina de bagaço de cana-de-açúcar.

Nos espectros mostrados nas figuras 12 e 13 podem ser observadas as bandas características de ligninas: em 3400 cm^{-1} bandas de OH, em 1610 cm^{-1} C=C de anel aromático, em 1510 cm^{-1} vibração característica de aromáticos, em 2900 cm^{-1} C-H alifáticas e em 1710 cm^{-1} C=O não conjugado. Pode-se ainda verificar uma banda próxima de 1000 cm^{-1} característica de éteres alifáticos e aromáticos, porém não é característica de ligninas. No espectro de bagaço há uma banda em 800 cm^{-1} que é característico de aromáticos.

5.1.3 Análise por espectroscopia no UV-visível

As reações de oxidação foram realizadas utilizando lignina de palha e de bagaço de cana. Foram realizados experimentos de oxidação de lignina em meio ácido acético na presença de catalisadores $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Mn}(\text{OAc})_2/\text{HBr}$, em triplicata e com 3 temperaturas diferentes, totalizando 9 experimentos para cada lignina.

Para o estudo cinético foi feita inicialmente uma aproximação da reação de oxidação da lignina para uma pseudo-reação de primeira ordem, como mostra a equação 3.

A equação cinética que representa esse processo, independente da concentração de oxigênio é dada pela equação 4.

$$V = \frac{-d[\text{lignina}]}{dt} = \frac{d[\text{lignina oxidada}]}{dt} = -k \cdot [\text{lignina}] = k \cdot [\text{lignina oxidada}] \quad (4)$$

Cuja integral fornece:

$$\text{Ln}[\text{lignina oxidada}] = kt + C_0 \quad (5)$$

$$\text{Ln}A_{280} = kt + C \quad (6)$$

onde C_0 é a concentração da lignina original, que é constante, k é a constante de velocidade e t é o tempo. Usando a Lei de Beer-Lambert, pode-se substituir a concentração da lignina oxidada pela absorbância a 280 nm (equação 6).

Assim o logaritmo da absorbância em relação ao tempo de reação tem como coeficiente angular a constante de velocidade de reação e o valor do coeficiente linear C está relacionado à concentração inicial da lignina.

Para uma melhor análise dos resultados foram retirados dos gráficos os pontos com possíveis erros experimentais e calculada a constante de velocidade da reação com seus respectivos valores de R^2 , baseados em uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Tabela 3. Valores de constante de velocidade e R^2 (entre parênteses) para reação de oxidação de lignina de palha de cana.

Temperatura (°C)	Experimento 1 $k (h^{-1}) 10^{-2}$ (R^2)	Experimento 2 $k (h^{-1}) 10^{-2}$ (R^2)	Experimento 3 $k (h^{-1}) 10^{-2}$ (R^2)
115	9,90 (0,8777)	15,3 (0,9358)	12,7 (0,9522)
80	6,20 (0,9732)	1,20 (0,8893)	1,70 (0,7922)
50	1,10 (0,9711)	1,90 (0,9970)	8,00 (0,9312)

Tabela 4. Valores de constante de velocidade e R^2 (entre parênteses) para reação de oxidação de lignina de bagaço de cana.

Temperatura (°C)	Experimento 1 $k (h^{-1}) 10^{-2}$ (R^2)	Experimento 2 $k (h^{-1}) 10^{-2}$ (R^2)	Experimento 3 $k (h^{-1}) 10^{-2}$ (R^2)
115	56,61 (0,9106)	28,13 (0,9995)	34,14 (0,9725)
80	14,83 (0,8588)	29,77 (0,8083)	25,11 (0,8947)
50	10,61 (0,9171)	11,09 (0,9396)	10,07 (0,9165)

Pode-se observar uma certa discrepância dos valores de k entre as replicatas na mesma temperatura. Essa discrepância é devido ao fato do meio não ser totalmente homogêneo, tornando difícil a ocorrência de uma replicata idêntica e também pode estar relacionada à quantidade de oxigênio dissolvido no meio.

Para o cálculo da energia de ativação foi utilizada a média das constantes de velocidade para cada temperatura e a média da temperatura durante o experimento, que oscilou no máximo em $\pm 3^\circ\text{C}$.

Para a lignina de palha na temperatura de 80°C foi considerado valor de k do primeiro experimento, pois os demais apresentaram discrepância dentro da replicata e dentro do conjunto de dados por apresentar valores menores de k que na temperatura de 50°C e sabe-se que o valor de k aumenta com o aumento da temperatura. Também foi considerando

o fato do experimento 3 apresentar um valor de coeficiente de correlação menor que os demais (0,7922), que variaram de 0,8777 a 0,9970. Na temperatura de 50°C foi descartado o valor de k do experimento 3 por apresentar um valor discrepante dentro das replicatas.

O mesmo procedimento foi realizado com os valores de k para as reações de oxidação da lignina de bagaço, descartando-se o valor de k do experimento 1 da temperatura de 80 °C por apresentar um valor discrepante dentro das replicatas e o valor de k do experimento 2 na temperatura de 115 °C por ser um valor menor que os demais e próximo dos valores da temperatura de 80 °C.

Valores de k variaram de $1,10 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ a $15,3 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ para reações de oxidação de lignina de palha, enquanto para reações de oxidação de lignina de palha variaram de $10,07 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ a $56,61 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Foi construído o gráfico do logaritmo neperiano de k em função de $1/RT$ onde R é a constante universal dos gases cujo valor adotado foi $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e T é a temperatura média dos experimentos (em Kelvin), obtendo-se como coeficiente angular a energia de ativação, como pode-se observar na equação abaixo:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Figura 14. Gráfico da Energia de Ativação Média aparente para a reação de oxidação da lignina de palha em meio ácido.

Figura 15. Gráfico da Energia de Ativação Média aparente para a reação de oxidação da lignina de bagaço em meio ácido.

A energia de ativação aparente calculada para a reação de oxidação de lignina de palha foi de 34239 J/mol ($R^2 = 0.9676$) (figura 14) e de 23378 J/mol ($R^2 = 0.9721$) (figura 15) para a lignina de bagaço de cana.

Pode ser verificada uma diferença nos valores dos coeficientes lineares, 8,66 para a lignina de palha e 6,53 para a lignina de bagaço, valor 24,6% menor. Estes valores estão

relacionados com a concentração original de lignina, entretanto suas diferenças podem estar relacionadas aos mesmos fatos das discrepâncias dos valores de k .

A lignina de palha apresenta uma cor mais escura indicando possuir mais ligações carbono-carbono. A lignina obtida do bagaço de cana, provavelmente é menos reticulada ocasionando em uma energia de ativação menor.

5.1.4 Análise por espectroscopia no infravermelho

Os espectros da figura 16 foram obtidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e são relativos às alíquotas do experimento II na temperatura de 80°C para a lignina de palha. Os picos na região de 3400 cm^{-1} correspondem ao estiramento de OH, em 1600 cm^{-1} e 1506 cm^{-1} correspondem às ligações C=C de núcleos aromáticos, a região entre 1200 e 1110 cm^{-1} é relativa às ligações C-O, e a região entre 800 e 400 cm^{-1} é relativa às bandas de substituintes aromáticos. Os espectros dos demais experimentos são muito semelhantes, pois apresentam os mesmos picos com intensidades bem parecidas. Como os espectros são muito semelhantes entre si optou-se pela análise por componentes principais (PCA).

As amostras de lignina oxidada de cada lignina foram submetidas à análise por PCA. Os espectros tiveram a linha base corrigida pelo método poligonal (FAIX 1992). A região utilizada foi de 400 a 4000 cm^{-1} e os espectros foram normalizados a 1510 cm^{-1} (vibração característica de aromáticos), gerando 390 variáveis para cada uma das duas ligninas utilizadas. O programa BIOTEC gera essas variáveis para cada espectro tratado, que são armazenados em um arquivo de dados na sequência de inserção dos espectros.

Figura 16. Espectros de infravermelho de 400-4000 cm^{-1} das alíquotas obtidas do experimento realizado na temperatura de 80°C para a lignina de palha.

Geralmente pede-se para o programa (FAEN2) calcular e gerar através do tratamento dos espectros 10 componentes principais que contêm as informações dos espectros analisados. O programa fornece os 10 componentes principais com a porcentagem de variação total dos espectros.

Aplicando a ferramenta PCA foi possível reduzir a dimensão original dos dados para 3 CP's. O componente principal 1 CP1 explica (64,96 e 75,13) % da variância dos dados originais, os CP2 e CP3 explicam (16,95 e 12,54) % e (11,23 e 3,43) % para a palha e o bagaço respectivamente. Os outros CP's explicam pouco dos dados originais (6,45% e 7,96%).

A figura 17 mostra o gráfico da variância explicada em cada componente principal. A seta indica o número ideal de componentes principais para representar os dados originais. Nestas figuras pode ser observado que o CP3 não tem uma grande porcentagem da variância explicada, porém pode trazer importantes informações se analisados em conjunto com os outros CP's.

Figura 17. Variância explicada para cada componente principal para a reação de oxidação com ligninas de (a) palha de cana (b) bagaço de cana.

Os três primeiros componentes principais explicam mais de (93,14% e 91,21%) da variância total do sistema, utilizando lignina de palha e bagaço, respectivamente. Isso mostra que as 390 variáveis geradas para cada lignina podem ser reduzidas a apenas três componentes principais com mais de 90% de confiança. Cada espectro pode ser reduzido a um simples ponto, como mostrado pelos gráficos de CP1 x CP2 e CP1 x CP3 (figuras 18 e 19).

Os gráficos de CP1 x CP2 e CP1 x CP3 são importantes para análise de semelhança e diferença entre os experimentos realizados em diferentes temperaturas. Quando os pontos

estão próximos significa que as amostras são similares e quando os pontos estão distantes as amostras são diferentes. A partir desses gráficos pode-se observar que cada temperatura apresenta um determinado comportamento na reação de oxidação, pois com a elevação da temperatura os valores dos escores adquiriram uma maior dispersão nos dados, com exceção de alguns pontos.

Figura 18. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 e CP1 x CP3 para a reação de oxidação de lignina de palha em diferentes temperaturas

Figura 19. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 e CP1 x CP3 para a reação de oxidação de lignina de bagaço em diferentes temperaturas

Esse comportamento pode ser observado nos gráficos de lignina de palha e de bagaço. Por exemplo, no gráfico de CP1 x CP2 para lignina de bagaço de cana a temperatura

de 50°C apresentou valores de escores mais próximos e a temperatura de 115°C apresentou valores de escores bem distantes, indicando que a temperatura possui influência na reação de oxidação de lignina em meio ácido. As elipses mostram a maior concentração dos valores de escores para diferentes temperaturas.

Para verificar as possíveis diferenças entre as duas ligninas foi realizado um novo estudo estatístico utilizando as ligninas de bagaço e de palha num mesmo tratamento por PCA. Para efeitos de análise entre as ligninas, os dados foram plotados em um mesmo gráfico.

Figura 20. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 para a reação de oxidação de lignina de bagaço e de palha mantendo temperatura constante.

O Gráfico dos valores de escores de CP1 x CP2 indica a diferença entre as ligninas, pois elas apresentam pontos em lugares distintos no gráfico e ainda há diferenças entre cada temperatura para as ligninas estudadas, conforme já observado nas figuras 18 e 19. Um agrupamento distinto dos valores de escores para a lignina de palha pode ser verificado.

Figura 21. Gráfico dos valores dos escores de CP1 x CP2 para a reação de oxidação de lignina de bagaço e de palha com os pontos separados por tempo.

A figura 21 mostra que o tempo não distingue os valores de escores, pois os valores de CP1 x CP2 estão bem dispersos em cada instante analisado, já que o predominante é a temperatura, mesmo para ligninas diferentes. Para confirmação desses resultados, gráficos de temperatura em função dos componentes principais CP1 e CP2 mantendo o tempo constante foram plotados.

Figura 22. Gráficos dos valores dos escores de CP1 e CP2 x temperatura mantendo tempo constante.

Figura 23(cont.). Gráficos dos valores dos escores de CP1 e CP2 x temperatura mantendo tempo constante.

Para a lignina de palha os valores de CP1 e CP2 não apresentaram grandes diferenças, pois permaneceram constantes, com exceção dos tempos de 2 h e 3 h para CP1 e

nos tempos de 2 h e 2,5 h para CP2 na temperatura de 115°C. A lignina de bagaço apresentou, em sua maioria, um comportamento de elevação para CP1 e de queda para CP2. Isto corrobora o fato de que a lignina de bagaço está mais propícia a transformações, pois é menos reticulada

O que influencia o comportamento dos valores de escores é o gráfico de loadings. Quanto mais distante o valor de loading estiver de zero, maior a contribuição daquela variável para o componente principal em estudo.

No gráfico de loadings as bandas são mais distintas a partir de 1170 cm^{-1} , pois na região de 400 a 1170 cm^{-1} a amostragem apresentou picos com muitos ruídos, principalmente para o componente principal 1.

O componente principal 1 tem um grande percentual de variância (65% e 75%) para palha e bagaço, respectivamente, indicando que possui maior informação do sistema.

Na figura 23a e 23b pode ser verificado que o componente principal 1 apresenta forte contribuição nas bandas entre 1610 a 1630 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} características de C=C de aromáticos e C=O não conjugada, respectivamente. A figura 23a apresenta bandas em 1730 cm^{-1} , características de C=O.

Na figura 23b CP3 parece ter uma maior contribuição no sistema porque apresenta bandas entre 1610 a 1630 cm^{-1} . Esse comportamento pode ser explicado devido à variância da amostragem, pelo fato da reação de oxidação em meio ácido não ser totalmente homogênea e pelos erros acumulados desde a retirada das alíquotas até a confecção das pastilhas para leitura em FTIR (BENAR *et al.*, 1999).

Figura 24. Gráfico de loadings de CP1, CP2 e CP3 para a reação de oxidação da lignina de (a) palha (b) bagaço.

A existência de bandas C=C pode estar relacionada com o fato do oxigênio ser um oxidante suave e por isso não rompe os anéis aromáticos presentes na lignina e a banda C=O pode estar relacionada à oxidação da lignina.

O gráfico dos loadings utilizando as duas ligninas pelo mesmo tratamento estatístico foi construído e pode-se verificar a semelhança com os gráficos anteriores (figura 25).

Figura 25. Gráfico de loadings de CP1, CP2 e CP3 para a reação de oxidação da lignina de palha e bagaço num mesmo tratamento estatístico.

5.2 Teste de lignina de bagaço em resinas adesivas com outros materiais naturais

5.2.1 Análise em TMA

A reação de cura das misturas de resinas pôde ser avaliada por TMA analisando a rigidez da junção madeira-resina em função da temperatura. Assim diferentes misturas de resinas, como indicado nas figuras analisadas por TMA, corroboram a técnica já realizada (KAUMON *et al.*, 1998; LAIGLE *et al.*, 1998). As amostras de duas folhas de madeira de faia (folheados cortados da madeira faia (*Fagus sylvatica*) de 0,6 mm de espessura) foram acrescentadas as resinas a serem testadas resultando em uma dimensão total das amostras de 21x6x1,2 mm. Os testes foram realizados em um TMA Mettler 40 (Mettler-Toledo, Giessen, Alemanha) em três pontos que se dobram em uma extensão de 18 mm exercendo um ciclo de força de 0,1/0,5 N nas amostras com cada ciclo de força de 12 segundos (6s 6s). Todos os testes de TMA foram conduzidos sob as mesmas condições: taxa de aquecimento de 10°C/min, 30 mg de resina, faixa de temperatura de 25 a 250°C. O software usado para tratamento dos dados foi o STARE. Curvas de deflexão que permitem a determinação do

MOE foram obtidas por uma média de três pontos para cada resina analisada. Os valores de MOE do sistema resina-madeira forneceram boas indicações da aplicação final da cola testada.

As resinas adesivas apresentam um comportamento característico nas análises de TMA. No início da curva, quando a resina é ainda líquida, o MOE permanece constante (varia de uma pequena faixa de MPa), porém com o início da cura da resina, pelo efeito da temperatura, o MOE aumenta até um ponto máximo, que representa a cura da cola. Após, com o constante aumento da temperatura, a cola começa a ser destruída, ou seja, ocorre a degradação ou até uma possível carbonização dependendo da resina, e o valor de MOE diminui drasticamente.

Um alto valor de MOE com função do aumento do tempo e da temperatura para a junção resina-madeira fornecem uma boa indicação da possível performance do adesivo testado.

Os resultados de TMA são mostrados nas figuras 25-30. Inicialmente foi fabricada a resina SFP e realizado análise em TMA desta resina comparando com a fabricação da mesma resina sem fenol (figura 26). Nota-se uma pequena diferença na intensidade dos picos e também no tempo de cura de cada resina. Para a resina SF o tempo de cura é mais rápido, porém apresenta um valor de MOE mais baixo.

Figura 26. Curvas de TMA de farinha de soja reagida com formaldeído (SF) e farinha de soja reagida com formaldeído e fenol (SFP) no qual foram adicionados pMDI em solução.

A formulação de SFP foi utilizada, porém substituindo o fenol pela lignina. As curvas de TMA apresentaram altos valores de MOE. Para esta mesma formulação foi utilizada uma nova farinha de soja, de origem industrial, (PRIMEAL, França - farinha de soja normal). Comparando-se os resultados, a farinha de soja pré-cozida apresentou um melhor desempenho, ou seja, maior valor de MOE, e foi então utilizada para todos os demais experimentos (figura 27).

A farinha de soja pré-cozida utilizada neste trabalho é de origem industrial, (CELNAT, St.Germain-la-Prade, França).

Resinas com diferentes proporções de lignina foram realizadas. As proporções relativas foram variadas de uma proporção de massa de lignina/soja de 77/23, 56/44 e 33/67. Os resultados indicam que a substituição do fenol na resina original (LORENZ *et al.*, 2006; WESCOTT *et al.*, 2006) por um material natural, tal como a lignina, é possível. Foi verificado que uma proporção mais elevada de soja na resina pareceu dar um desempenho melhor da junção ligada (figura 28).

Figura 27. Curvas de TMA de farinha de soja pré-cozida (Sp) e farinha de soja normal (Sn) reagidas com formaldeído (F) e lignina de bagaço de cana (L), no qual foram adicionados pMDI em solução.

Figura 28. Curvas de TMA de farinha de soja (S) + lignina de bagaço de cana (L) reagidas em diferentes proporções de massa.

Figura 29. Curvas de TMA de farinha de soja reagida com formaldeído (SF) e depois adicionados tanino condensado (T) e pMDI.

Foram realizados alguns experimentos na ausência de lignina para verificar o desempenho das diferentes resinas com pMDI e taninos condensados naturais. A resina de soja com formaldeído foi misturada a pMDI e/ou tanino. As proporções relativas foram de 77/23 m/m para soja/tanino e de 80/20 m/m para soja+tanino/pMDI. Todas as curvas mostram que os resultados podem ser aceitáveis (figura 29).

Deve-se ressaltar que diferentemente da lignina, o tanino não é pré-reagido com a soja e o formaldeído no reator. Ele é adicionado na mistura somente no momento de fabricação do aglomerado assim como o pMDI, pois estes são produtos muito reativos.

A figura 30 mostra os resultados de TMA das formulações em que o produto da reação da soja com formaldeído foi substituído pela reação da farinha de soja com glioxal (SG), visando à utilização de um material não-tóxico. Foram usadas as mesmas proporções por massa do aldeído e do material natural. As curvas mostram que as formulações parecem dar resultados aceitáveis, porém as resinas constituídas de SGT/pMDI com 80/20 m/m e 70/30 m/m apresentaram melhores resultados.

Figura 30. Curvas de TMA de farinha de soja reagida com glicoxal (SG) e depois adicionados tanino condensado (T) e pMDI.

Figura 31. Curvas de TMA de misturas de resinas baseadas em lignina e farinha de soja glicoxiladas. Ligninas de bagaço de cana e de baixa massa molar da Índia foram utilizadas.

Com o intuito de aumentar a proporção de materiais naturais na resina foram realizadas as misturas de lignina glicoxilada com soja glicoxilada. Foram utilizadas duas ligninas diferentes: lignina de bagaço de cana do Brasil e lignina de baixa massa molar da Índia. As formulações LBG/pMDI/PF 55/25/20 m/m/m, LBG/T/pMDI 55/20/25 m/m/m e

LBG/pMDI 60/40 m/m são formulações controle, realizadas para verificar o desempenho da lignina de bagaço, pois elas já foram utilizadas por outros autores (EL MANSOURI *et al.*, 2007a; EL MANSOURI *et al.*, 2007b; WESCOTT *et al.*, 2006; LEI *et al.*, 2007).

Com exceção das curvas de LBG/T/pMDI 55/20/25 m/m/m e LBG/pMDI 60/40 m/m/m (não apresentadas no gráfico), que não resultaram uma boa representação da resina, pelo fato da análise termomecânica não ser uma técnica altamente precisa, as demais apresentaram bons resultados de MOE (figura 31).

Os resultados de TMA não são precisos, pois para a fabricação do aglomerado existem outras variáveis além de temperatura e tempo, como teor de umidade dos cavacos, a umidade do colchão, a densidade do painel, a prensagem, que é uma das etapas mais importantes da fabricação de aglomerados, entre outras. Por esta razão os aglomerados de madeira foram também fabricados para verificar o desempenho de todas as resinas.

5.2.2 Características das resinas

As resinas fabricadas apresentaram as seguintes características:

Tabela 5. Características de resinas preparadas com farinha de soja pré-cozida por reação com formaldeído ou glioxal, lignina reagida com glioxal e PF.

Resina	Proporção de sólidos (%)	Viscosidade (mPa.s)	pH
(SG)- Farinha de soja –Glioxal	0,32	1200	4,5
(SF)- Farinha de soja –Formaldeído	0,30	880	11,04
(LBG)- Lignina de bagaço de cana – Glioxal	0,31	100	13,0
(SFL)- Farinha de soja -Formaldeído-Lignina de bagaço de cana	0,32	440	10,35
(LIG)- Lignina (Índia)-Glioxal	0,32	160	12,14
(PF) – Fenol-Formaldeído	0,60	750	10,2

A proporção de sólidos é utilizada para calcular a quantidade de resina que deve ser acrescentada na madeira, pois o cálculo é feito com a massa sólida da resina. A viscosidade influencia na mistura entre a madeira e a cola. Se a viscosidade for muito alta a mistura será dificultada, necessitando de um tempo maior no misturador. O pH é controlado para verificar se está ocorrendo alguma reação secundária no meio, pois todas as resinas desenvolvidas neste trabalho foram iniciadas em meio alcalino.

O baixo pH da resina SG pode estar relacionado com a formação de ácido glicóxico, em função da reação de Cannizzaro (SALOMAA, 1956; GALLEZOT *et al.*, 1992).

5.2.3 *Fabricação dos aglomerados*

Os aglomerados foram fabricados a partir de partículas não separadas, retiradas diretamente da saída de um secador industrial. As partículas têm uma umidade em torno de $2 \pm 0,5\%$.

As proporções de madeira e resina foram calculadas com o objetivo de se obter aglomerados com densidade final de $0,70 \text{ g/cm}^3$. Para o cálculo da massa de madeira considerou-se um teor de umidade de 2% e para as resinas considerou-se a proporção de sólidos de cada resina.

As partículas de madeira foram pesadas em quantidade suficiente para produzir os aglomerados e misturadas com o adesivo em um misturador tipo tambor rotatório. A umidade foi controlada com um medidor de umidade, mantendo o teor sempre menor que 15%. As misturas que apresentaram teores de umidade maiores que 15% foram deixadas alguns minutos sob secagem ao ar, para ocorrer a diminuição da mesma até alcançar o limite desejado. Este controle é importante, pois a cura da cola ocorre com a evaporação da água. Se a quantidade de água for elevada a cura da resina pode não ser eficiente e a colagem pode

não ocorrer ou pode ser requerido um tempo de prensagem maior para a retirada da humidade excedente do aglomerado (ELEOTERIO, 2000).

A mistura foi espalhada manualmente em uma caixa de madeira, com dimensões de 30 x 35 x 14 centímetros, sem fundo e sem tampa colocada sobre uma chapa de metal de 3,5 milímetros de espessura e revestida com papel vegetal. As partículas foram orientadas aleatoriamente. A prensagem definitiva do colchão foi realizada em uma prensa S.M.I com capacidade de até 100 toneladas e com aquecimento nos dois pratos, por meio de resistências elétricas. A espessura final das chapas aglomeradas foi fixada em 14 mm, por meio do uso de duas barras de aço dessa espessura colocadas em lados opostos do colchão as quais limitavam o fechamento total da prensa. O programa de prensagem utilizado apresentou os seguintes parâmetros.

Tabela 6. Parâmetros do programa de prensagem utilizado para fabricação dos aglomerados de madeira.

Temperatura máx. (°C)	195	195	195
Tempo (s)	120	150	180
Pressão (bar)	60	24	13

5.2.4 Caracterização dos aglomerados de madeira

5.2.4.1 Densidade

A densidade foi medida segundo a norma AFNOR, NF EN 323 (EUROPEAN NORM, 1995), utilizando-se um paquímetro e uma balança de precisão de 0,01 g. O valor de densidade (ρ) é obtido em kg/m^3 .

$$\rho = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \times 10^6$$

$$b_1 \times b_2 \times t$$

onde:

m = massa da amostra em gramas:

b_1, b_2 = larguras médias da amostra em milímetros;

t = espessura média da amostras em milímetros;

5.2.4.2 Resistência à tração perpendicular

A resistência foi medida utilizando uma norma AFNOR, NF EN 319 (EUROPEAN NORM, 1995). Os ensaios foram realizados com uma máquina de tração INSTRON 4467. As amostras foram cortadas em 50 x 50 mm e coladas em peças metálicas com a ajuda de uma cola hot-melt. Em seguida os testes foram realizados (figura 32) e anotados os valores máximos de tração em Newtons de cada amostra.

Figura 32. Teste de resistência à tração perpendicular em relação às faces do aglomerado.

Com os valores máximos de tração ($F_{\text{máx}}$) e as dimensões de cada amostra ($a \times b$) é calculado o valor de IB em MPa, pela fórmula:

$$IB = \frac{F_{\text{máx}}}{a \times b}$$

Tabela 7. Resultados de aglomerados de madeira de diferentes resinas de farinha de soja. Tempo de prensagem de 7,5 min e 10% de adesivo seco na madeira.

<i>1-Farinha de soja – Formaldeído</i>	<i>Viscosidade (mPa.s)</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>	<i>Força Interna (MPa)</i>
(SFLB/p)- Farinha de soja -Formaldeído- LigninaBr/pMDI 80/20	440	712	0,37
(SF/p)- Farinha de soja -Formaldeído/pMDI 80/20	880	717	0,38
(SFT)- Farinha de soja -Formaldeído-Tanino 77-23	1000	713	0,23
(SFT/p)- Farinha de soja -Formaldeído-Tanino 77-23/pMDI- 80/20	1280	718	0,41
2-Farinha de soja – Glioxal			
(SG/p)- Farinha de soja -Glioxal/pMDI 80-20	1200	705	0,25
(SG/p)- Farinha de soja -Glioxal/pMDI 60-40	1200	712	0,72
(SGT)- Farinha de soja -Glioxal-Tanino 77-23	1760	693	0,04
(SGT/p)- Farinha de soja -Glioxal-Tanino 77-23/pMDI 80-20	1760	704	0,32
(SGT/p)- Farinha de soja -Glioxal-Tanino 77-23/pMDI 70-30	1760	712	0,74

A formulação e o procedimento utilizados para preparar as resinas de soja-formaldeído-lignina foram os mesmos utilizados pelos autores no caso de soja-formaldeído-fenol (LORENZ *et al.*, 2006; WESCOTT *et al.*, 2006) (soja/ fenol = 66/34 a 50/50 m/m). Resinas de soja-formaldeído-phenol-pMDI apresentaram proporções relativas de massa de soja/phenol/pMDI = 60/31/9, estas proporções forneceram as melhores resinas (LORENZ *et al.*, 2006; WESCOTT *et al.*, 2006).

A parte 1 da tabela 7 relata os resultados do aglomerado de madeira obtido utilizando adesivos com base em formaldeído. Destes pode-se observar que a resina de soja-

formaldeído-tanino não satisfaz aos resultados de força interna (IB) requeridos ($\geq 0,35$ MPa). Entretanto, soja/lignina/formaldeído/pMDI (soja/lignina/pMDI = 62/18/20 m/m), soja/formaldeído/pMDI (soja/PMDI = 80/20 m/m) e soja-formaldeído/tanino/pMDI (soja/tanino/pMDI = 62/18/20 m/m/m) satisfazem às exigências relevantes de especificações padrões para aglomerados de madeira para interiores (EUROPEAN NORM, 1995). Esses resultados demonstram que resinas compostas de 80% de material natural são possíveis.

Um dos problemas remanescentes é a presença de formaldeído nas resinas, porém estudos recentes têm demonstrado que o glicolal, um aldeído não tóxico e não volátil, pode substituir o formaldeído em materiais naturais para policondensação de resinas utilizando tanino e lignina como material de partida (BALLERINI, *et al.*, 2005; EL MANSOURI *et al.*, 2007a; EL MANSOURI *et al.*, 2007b).

Os resultados da tabela 7, segunda parte, indicam que a resina de SG/pMDI 60/40 é excelente, mas há uma proporção elevada de pMDI, sendo economicamente inviável pelo fato de ser um produto de custo elevado para esta aplicação.

A formulação de SG/T 77/23 pareceu ser boa no TMA, mas não apresentou bons resultados com o aglomerado de madeira, pelo fato da fabricação do aglomerado depender de muitas outras variáveis além de temperatura e pressão, como já explicado anteriormente. A formulação SG/T/pMDI onde SG+T/pMDI é 70/30 e as proporções totais por massa são 54/16/30, obteve um resultado final muito satisfatório, maior que o requerido e ainda considerando que foi utilizado 70% do material natural e nenhum formaldeído. Devido à reatividade do glicolal ser mais baixo com relação ao formaldeído houve a necessidade de diminuir o material natural e aumentar pMDI, pois as resinas de soja com formaldeído foram utilizados somente 20% de pMDI, porém os resultados de IB foram bem inferiores.

Os resultados na tabela 8 (parte 1) mostram que a formulação de SG/T/pMDI 54/16/30 m/m/m pode ser usada em porcentagens mais baixas que 10% de massa de resina,

quantidade utilizada para os resultados de tabela 7 partes 1 e 2. Diminuindo a quantidade de resina na madeira seca mesmo para uma baixa quantidade (7%), uma diminuição considerável, os aglomerados fornecem ainda bons resultados de força interna (IB) que satisfazem às especificações padrões relevantes de aglomerados para interiores, e ainda pode-se considerar o fato de que não foi utilizado formaldeído nestas resinas.

Tabela 8. Resultados de aglomerados de madeira para melhor formulação (SG/T/pMDI = 54/16/30 por massa). Efeito: (1) da porcentagem de resina na madeira seca e (2) tempo de prensagem.

<i>1-Porcentagem de resina na madeira (em massa)</i>			
<i>(SGT/p)- Farinha de soja -Glioxal-Tanino</i>			
<i>77-23/pMDI 70-30</i>		<i>Densidade</i>	<i>Força Interna</i>
		<i>(kg/m³)</i>	<i>(MPa)</i>
10%		712	0,74
9%		713	0,55
8%		712	0,56
7%		702	0,49
<i>2-Tempo de prensagem (min)</i>			
<i>(SGT/p)- Farinha de soja -Glioxal-Tanino</i>			
<i>77-23/pMDI 70-30</i>			
7,5		712	0,74
6,5		702	0,77
5,5		711	0,75
4,5		696	0,62
3,5		688	0,50
2,5		711	0,47

Na tabela 8 (parte 2) são relatados também os resultados de uma série em que os aglomerados com a mesma formulação são fabricados em tempos de pressão progressivamente mais rápidos. Tempos de pressões iguais a 2,5 min para os painéis de 16 mm, fornecem uma espessura do painel de 9,4 s/mm em temperaturas de prensagem entre

190°-195°C, tempo alcançado neste trabalho, enquanto ainda satisfazem às especificações padrões internacionais relevantes para a classe interior de aglomerados. Considerando que as temperaturas industriais de prensagem são hoje em torno de 220°C, então os tempos pressionados obtidos neste trabalho podem ser industrialmente significativos.

Os resultados na tabela 9 mostram que todas as formulações experimentais apresentaram resultados que satisfazem às especificações padrões de aglomerados para interiores (EUROPEAN NORM, 1995). As formulações controle indicam que a lignina de bagaço pode ser empregada na fabricação de resinas.

Tabela 9. Resultados de aglomerados de madeira de diferentes misturas de farinha de soja glioxilada com lignina glioxilada e formulações controle. Tempo de prensagem de 7,5 min e 10% de adesivo seco na madeira.

<i>Misturas Soja-Glioxal e Lignina-Glioxal</i>	<i>Viscosidade (mPa.s)</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>	<i>Força Interna (MPa)</i>
(LBG/p/PF) - Lignina-Glioxal/pMDI/PF 55/25/20, <i>controle</i>	100	695	0,52
(LBG/p) - Lignina-Glioxal/pMDI 60/40, <i>controle</i>	100	704	0,55
(LBG/T/p) - Lignina-Glioxal/Tanino/pMDI 55/20/25, <i>controle</i>	1760	710	0,36
(LBG/SG/p) –Lignina-Glioxal/Farinha de soja-Glioxal /pMDI 25/50/25	1760	702	0,48
(LIG/SG/p) –Lignina-Glioxal/Farinha de soja-Glioxal /pMDI 25/50/25	1760	718	0,47
(LBG/SG/p) -Lignina-Glioxal/Farinha de soja-Glioxal /pMDI 50/25/25	1760	708	0,38

Para aumentar o índice de polímeros naturais na formulação adesiva foi realizado um novo procedimento. A lignina pré-glioxilada foi misturada com farinha de soja pré-glioxilada (tabela 9) substituindo ou a resina PF ou o tanino. Dois tipos de ligninas foram utilizados: lignina de bagaço de cana do Brasil (LBG) e lignina de madeira parcialmente

despolimerizada da Índia (LIG), para fins de comparação entre as ligninas. Duas formulações da resina foram usadas: SG/LG/pMDI 50/25/25 m/m/m e 25/50/25 m/m/m.

Pode ser observado que a farinha de soja glioxilada fornece resultados melhores do que a lignina glioxilada, de modo que na mistura SG/LG as formulações parecem ser melhores se maximizar soja glioxilada do que lignina glioxilada. Finalmente, não há nenhuma diferença no comportamento das duas ligninas considerando desempenho no valor de força interna (IB). A mistura entre a soja e a lignina glioxiladas fornecem uma resina com 75% de material natural e sem adição de formaldeído.

5.2.5 Espectroscopia de RMN das resinas sólidas

Figura 33. Espectro de ¹³C NMR de farinha de soja original

As razões para as diferenças entre as resinas de SF/T/pMDI e de SG/T/pMDI podem ser observadas por ¹³C NMR nas figuras 32, 33 e 34. Em 32 é relatado o espectro da farinha

de soja pré-cozida usada neste trabalho com seu pico em 172,8 ppm característico de C=O da ligação peptídica da proteína (NH-CO-) e os padrões característicos de carboidratos presentes em farinhas como C1 (104,9 ppm), C4 (81,6 ppm), C3, C5 (72,5 ppm), C6 (60-62 ppm) e o CH₃- (20-30 ppm). Comparando-o com a figura 34 onde o espectro do produto da reação da soja com formaldeído é mostrado podem ser notados uma banda intensa em 63,9 ppm devido ao grupo de >N-CH₂OH proveniente da reação do grupo do amido da proteína de soja com o formaldeído. Há também o crescimento notável de uma banda em 33 ppm, atribuídos possivelmente à formação das pontes de metileno (derivados do formaldeído) que se ligam a grupos amido esqueléticos da proteína e/ou grupos amino laterais dos aminoácidos da proteína.

Figura 34. Espectro de ¹³C NMR de farinha de soja reagida com formaldeído.

Comparando o espectro da figura 34 com o espectro de farinha de soja glioxilada

(figura 35), o mesmo pico intenso, porém deslocado a 62,6 ppm representa o grupo reativo do >N-CHR-OH devido à reação dos grupos amidas da proteína da soja com o glicoxal. O pico é ainda mais intenso em 34 do que em 33 e indica que possivelmente uma quantidade maior de glicoxal permanece reagida nesta forma. Isto é confirmado pela ausência na figura 35 de uma banda de -CHR ao redor 33 ppm equivalente ao -N-CH₂-N-, banda notável para a resina de soja-formaldeído. Isto está de acordo com a reatividade mais baixa do glicoxal com relação ao formaldeído. A maior proporção dos grupos reativos presentes em SG é devido ao fato de não ocorrer este tipo de reação na presença de glicoxal, explicando porque as resinas de soja-glicoxal reagem melhor do que resinas a base de formaldeído com tanino e pMDI, onde ambos são muito reativos com grupos de >N-CHR-OH e >N-CH₂OH (DESPRES *et al.*, 2006; PIZZI; VALENZUELA, 1993; SIMON *et al.*, 2002; WIELAND *et al.*, 2006).

Figura 35. Espectro de ¹³C NMR de farinha de soja reagida com glicoxal.

O pico em 178,8 do espectro da farinha de soja com glicoxal pode estar relacionado à formação de ácido glicóxico pela reação de Cannizzaro. Esta reação ocorre com aldeídos em

meio alcalino e os produtos da reação são álcool glicólico e sal de ácido glicólico (SALOMAA, 1956; GALLEZOT *et al.*, 1992). Provavelmente a quantidade de ácido formada é maior que a quantidade de base presente, prevalecendo o caráter ácido da solução. Isto explica o baixo pH da resina de soja reagida com glicolal.

Observa-se também um pico de ácido carboxílico (180 ppm) no espectro de farinha de soja reagida com formaldeído, possivelmente devido à mesma reação, formando ácido fórmico porém em menor quantidade, pois a intensidade do pico é menor se relacionada com o espectro de soja reagida com glicolal, fato confirmado pelo pH da resina que permanece alcalino.

Figura 36. Espectro de CP-MAS ¹³C NMR de lignina de bagaço de cana original.

Nas figuras 35 e 36 são relatados os espectros de ¹³C NMR da lignina de bagaço de cana antes e após a glicoxalação. Comparando os dois espectros, na figura 37 podem ser

observados diferentes características em consequência da reação da lignina com o glioal. O mais evidente é o aparecimento de uma banda forte em 62,2 ppm que representa o grupo de CHR-OH do álcool benzílico derivado do primeiro ataque do aldeído nos núcleos aromáticos da lignina. O decréscimo da banda em 133,5 ppm banda de um tipo de sítios de posição *meta* dos núcleos aromáticos da lignina, indicam que alguma reação em *meta* ocorreu, pois todas as posições *orto* e *para* já estão bloqueadas considerando a lignina SG (Siringil-Guaiacil), ou ao menos na sua grande parte

Figura 37. Espectro de CP-MAS ¹³C NMR de lignina de bagaço de cana original reagida com glioal.

O desaparecimento das duas bandas em 147,4 ppm e em 152,9 ppm acompanhados pelo crescimento da única banda dos núcleos de carbonos aromáticos dos (Ar) C-O- em 150,7 ppm, pode ser devido a demetilação dos grupos metóxi da lignina do tipo SG, ou à

clivagem da ligação β -O-4 entre as duas unidades de lignina, facilmente clivadas (FENGEL; WEGENER, 1989).

O anel aromático em que o álcool benzílico está ligado está sob a forma de quinona. Isto é verificado não somente pela formação do álcool benzílico, mas também pelo aparecimento do pico em 182 ppm. Este pico corresponde a carbonos aromáticos de uma quinona, no qual o carbono do álcool benzílico está ligado, portanto, o glioxal reagiu com grupos aromáticos de lignina. O aquecimento da lignina na presença de ar durante a reação com glioxal explica a presença de quinonas obtida pela oxidação com o ar de grupos hidróxi-fenilas da lignina (EL MANSOURI *et al.*; 2007a).

5.2.6 *Espectroscopia no Infravermelho das resinas*

Comparando-se os espectros de infravermelho para as diferentes ligninas originais (figuras 37 e 38) pode-se verificar que o comportamento parece ser o mesmo, pois apresentam bandas em 3400 cm^{-1} características de OH, 2900 cm^{-1} de OH em grupos metil e metileno ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 1600 e 1500 cm^{-1} de vibrações de anéis aromáticos e 1038 e 1130 cm^{-1} de deformação C-H e C-O, indicando presença de açúcares.

Figura 38. Espectro de Infravermelho de lignina de bagaço de cana original e reagida com glioxal.

Figura 39. Espectro de Infravermelho de lignina da Índia original e reagida com glioxal.

Após a reação com o glioxal ocorre o aparecimento de novas bandas e desaparecimento de outras. Bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} desaparecem ou diminuem sua

intensidade indicando que os açúcares podem ter sido hidrolisados na decorrência da glioxalação. O decréscimo das bandas de vibrações de aromáticos pode indicar que os substituintes têm interesse no anel aromático. Bandas entre 920 e 940 cm^{-1} tornaram-se presentes após a reação de glioxalação indicando que as ligações $\beta\text{-O-}\beta$ da lignina permanecem inalteradas.

Figura 40. Espectro de Infravermelho de farinha de soja original e reagida com formaldeído ou glioxal.

O espectro da farinha de soja original apresenta uma larga banda em 3300 cm^{-1} características de estiramento de amida (N-H), uma banda em 1650 cm^{-1} de C=O de aminoácidos de proteínas (amidas secundárias em solução), 1540 cm^{-1} (N-H) e 1240 cm^{-1} (C-N) de amidas secundárias. Após reação com formaldeído e glioxal as bandas de 1660 cm^{-1} de NHCO de estruturas de proteína não são muito tocadas e de 1070 cm^{-1} de C=O que pode estar relacionado ao residual C=O do aldeído, isto é confirmado pelo aumento de

HOCH₂OH glicol do aldeído, evidente nos dois casos, fato corroborado pelos espectros de ¹³C NMR

5.2.7 Teste para exteriores

Para o aglomerado que apresentou melhor valor de força interna (IB), fabricado com resina de farinha de soja e misturados à tanino e pMDI (SG/T/pMDI = 54/16/30 por massa), foi realizado o teste para exteriores.

Amostras de aglomerados de 50x50 mm foram imersas em água fervente por 2 h após serem medidos os valores de densidade de cada amostra. Após 2 h foi verificado que o aglomerado não apresentou nenhuma resistência à água fervente.

Um novo procedimento foi realizado para verificar depois de quanto tempo em contato com água fervente diminui a resistência do aglomerado. As amostras foram imersas em água fervente e retiradas em intervalos de 15 min.

Tabela 10. Valores de IB em função do tempo imerso em água fervente.

<i>Tempo (min)</i>	<i>densidade(kg/m³)</i>	<i>IB (MPa)</i>
15	697	0,07
30	730	0,05
45	730	0,04
60	687	0,03
75	706	0,00

Pode-se verificar que mesmo após um tempo curto de imersão em água fervente, o aglomerado perde praticamente toda sua resistência, sendo então não recomendado para exteriores. A baixa resistência destes aglomerados provavelmente é devido à hidrólise de grupos presentes na estrutura da resina.

6 CONCLUSÕES

A oxidação da lignina em meio ácido propicia a incorporação de grupos oxigenados que aumentam sua capacidade quelante, transformando-a num material ideal de partida para remoção de metais pesados em efluentes industriais e com a vantagem da lignina ser uma macromolécula semelhante a um polímero, podendo ser degradada por microrganismos.

A espectroscopia no infravermelho fornece dados importantes para a compreensão do espectro de lignina depois de submetida à oxidação, sendo uma medida quase direta para grupos carbonilas e hidroxilas, responsáveis pelas modificações químicas. Os dados de infravermelho também foram importantes na análise das resinas, sendo possível verificar as diferenças das ligninas e da farinha de soja depois de submetidas à reação com glioxal ou formaldeído, confirmando também algumas informações já fornecidas pela espectroscopia de ^{13}C NMR.

A ferramenta estatística de análise por componentes principais pode ser amplamente utilizada em processos biotecnológicos complexos, como a oxidação de lignina. Essa ferramenta possibilitou a diferenciação entre amostras de ligninas oxidadas, indicando as diferenças entre as temperaturas, o tempo, e as ligninas. Com esta ferramenta foi possível verificar que a temperatura possui forte influência na reação de oxidação.

A técnica de UV/Visível mostrou-se bastante viável neste trabalho, fornecendo informações cinéticas do processo de oxidação. A lignina de palha apresentou um valor de energia de ativação maior que a lignina de bagaço (34,2 kJ/mol e 23,4 kJ/mol), respectivamente. Essa diferença indica que a lignina de palha apresenta mais reticulações, fato corroborado pelas cores iniciais da lignina e os resultados obtidos pelo tratamento por PCA.

Os adesivos derivados da farinha de soja glioxilada adicionados de uma proporção de

lignina glioxilada ou de tanino e sem nenhuma adição de formaldeído apresentaram resultados satisfatórios de força interna (IB) que atendem às especificações de padrões relevantes para aglomerados de madeira para interiores. A substituição do formaldeído pelo glioxal neste trabalho foi possível e ainda deve ser ressaltado que a resina de soja fabricada com glioxal apresentou resultados melhores que a resina baseada em formaldeído.

A técnica de análise termomecânica forneceu importantes informações sobre cada resina estudada, através do MOE (módulo de elasticidade).

A espectroscopia no ^{13}C NMR fornece dados importantes para se entender o que ocorre com cada resina fabricada, pois é uma técnica bastante eficaz na verificação de modificações químicas de um componente após sofrer alguma reação, sendo possível analisar as diferenças entre as resinas com base em formaldeído e glioxal.

As formulações adesivas das resinas em que o índice total do material natural é 70% ou 80% do índice de sólidos totais da resina apresentaram bons resultados, sendo possível obter uma resina de boa qualidade mesmo utilizando alto índice de material natural. As resinas com 70% de material natural podem ser usadas em uma proporção muito mais baixa nas partículas de madeira, e com tempos de pressões menores, dados estes de grande significância industrial. A melhor formulação foi SG/T/pMDI 54/16/30 por massa.

Os aglomerados de madeira fabricados com resina a partir de farinha de soja, lignina e tanino são contra-indicados para exteriores, por apresentarem baixa resistência para esta aplicação.

Neste trabalho conseguimos demonstrar que é possível a utilização de resíduos sólidos, como a palha e o bagaço, para obtenção de produtos de maior valor agregado, e ainda melhorar a formulação de produtos já existentes no mercado, extinguindo o uso do formaldeído nas resinas estudadas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, V.; CAPANEMA, E.; CHEN, C.; GRATZL, J., Comparative studies on oxidation of lignin model compounds with hydrogen peroxide using Mn(IV)-Me3TACN and Mn(IV)-Me4DTNE as catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.206, p.37–51, 2003.
- ANFPC. Associação Nacional dos Fabricantes de Papel e Celulose. 1995. p.2.01-2.46. (Relatório Estatístico).
- BALLERINI, A.; DESPRES, A.; PIZZI, A. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. **Holz als Roh und Werkstoff**, v.63, n.6, p.477-478, 2005.
- BEEVE, K.R.; KOWALSKI, E. An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis. **Analytical Chemistry**, v.59, p.1319, 1987.
- BELMAN, S. The Fluorimetric Determination of Formaldehyde. **Analytica Chimica Acta**, n.29, p.120-126, 1963.
- BENAR, P.; MANDELLI, D.; FERREIRA, M.M.C.; SCHUCHARDT, U. E.; GONÇALVES, A.R. Principal Component Analysis of the Hidroxymetylation of Sugarcane Bagasse Lignin: A Time-Depending Study by FTIR. **Journal Wood Chemistry Technology**, v.19, p.155-165, 1999.
- BOZELL, J.J.; HOBERG, J.O.; DIMMEL, D.R. Heteropolyacid catalyzed oxidation of lignin and lignin models to benzoquinones. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.20, n.1, p.19-41, 2000.
- BRUNS, R.E. **Implantação e Aplicações de Metodologia Quimiométrica no CEBIQ/FAENQUIL**. Lorena: CEBIQ/FAENQUIL, 1994. Projeto FAPESP, Processo 94/2280-8.
- CALEGARI, L.; HASELEIN, C.R.; HACK C.; GATTO, D. A.; BARROS, M.V.; SANTINI, E.J. Monitoramento da temperatura no interior de chapas aglomeradas durante o processo de prensagem. **Ciência Florestal**, v.15, n.2, p.157-166, 2005.
- CHUM, H.L.; PARKER, S.K.; FEIDENBERG, D.A.; WRIGHT, J.D.; RICE, P.A.; SINCLAIR, S.A.; GLASSER, W.G. **The Economic Contribution of Lignins to Ethanol Production from Biomass**. Golden-CO, Solar Energy Institute, 1985. 103p.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). Ficha de Informação de Produto Químico. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 4 de julho de 2007.
- CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). Produção de cana no Brasil terá novo recorde. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2008.
- COSTA, S. M. **Avaliação de um Pré-tratamento Biológico com Cepas de *Panus tigrinus* no Bagaço de Cana-de-açúcar que Antecede a Polpação Química**. 1999. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia-Faenquil, Lorena, 1999.

COSTA, S. M. **Caracterização de Polpas Químicas Obtidas de um Pré-tratamento Biológico do Bagaço de Cana-de-açúcar em Biorreatores de 20 L.** Tese, (Doutorado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia-Faenquil, Lorena, 2005.

CURVELO, A.A.S.; PEREIRA, R. Kinetics of ethanol-water deslignification of sugar cane bagasse. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 8, 1995, Helsinki: **Proceedings**. 1995, v.2, p.473-478.

DESPRES, A.; PIZZI, A.; DELMOTTE, L. ^{13}C NMR investigation of the reaction in water of resins with blocked emulsifiable isocyanates. **Journal of Applied Polymer Science**, v.99, p.589-596, 2006.

DUNKY, M.; PIZZI A.; LEEMPUT, M.V. **COST Action E13- Wood Adesives**, 2001. p.50-51.

EL MANSOURI, N.-E.; PIZZI, A.; SALVADO, Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v.103, p.1690-1699, 2007a.

EL MANSOURI, N.-E.; PIZZI, A.; SALVADO, Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. **Journal Holz Roh Werkstoff**, p.65-70, 2007b.

ELEOTERIO, J.R. **Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina.** 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2000.

ERIKSSON, K.E.L.; BLANCHETTE, R.A.; ANDER, P. **Microbiological and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components**, Alemanha: Spring-Verlag, 1990. p.560.

ETHERINGTON E., ROBERT. A. **Dictionary of Descriptive Terminology - Bookbinding and the Conservation of Books.** Disponível em : <<http://palimpsest.stanford.edu/don/dt/dt1418.html>>. Acesso em: 4 de julho de 2007.

EUROPEAN NORM - **EN 312-2, EN 319, EN 323.** Wood particleboard – Specifications, 1995.

FAIX, O. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: LIN, S.Y. e DENCE, C.W. **Methods in Lignin Chemistry.** Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. p.83-109.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**, Berlin and New York: Walter De Gruyter. 1989.

FERRAZ, A.; SOUZA, J. A .; SILVA, F. T.; GONÇALVES, A. R.; BRUNS, R. E.; COTRIM, A. R. Controlled Release of 2,4-D from Granule Matrix Formulations Based on Six Lignins. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.45, n.3, p.1001-1005, 1997.

FERRAZ, A.; BAEZA, J.; RODRIGUES, J.; FREER, J. Estimating the Chemical Composition of Biodegraded pine and Eucalyptus Wood by Drift Spectroscopy and Multivariate Analysis. **Bioresource Technology**, v.74, p. 201-212, 2000.

GAILLARD, J. M.; LOCATELLI, C.; REPESSE, G.; RAVASSE, F.; COUTROT, D. CHEVALDONNET, B. **Les panneaux à base de bois : Guide des applications dans le bâtiment.** France: CTBA. 2003. 238p.

GALLEZOT, P.; MÉSANSTOURNE, R.; CHRISTIDIS, Y.; MATTIODA, G.; SCHOUTEETEN, A. Catalytic Oxidation of Glyoxal to Glyoxylic Acid on Platinum Metals. **Journal of Catalysis**, v.133, p. 479-485, 1992.

GARDZIELLA, A.; PILATO, L.A.; KNOP, A., **Phenolic Resins: Chemistry, applications, standardization, safety and ecology**. Berlin: Springer. 1999.

GARTNER, A.; GELLERSTEDT, G. Oxidation of residual lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part I: Changes in hydrophilic groups. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.26, n.12, p. 448-454, 2000.

GARTNER, A.; GELLERSTEDT, G. Oxidation of residual lignin with alkaline hydrogen peroxide. Part II: Elimination of chromophoric groups. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.27, n.7, p. 244-248, 2001.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet Spectra. In: K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig. **Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions**. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 241-266.

GONÇALVES, A. R.; LUZ, S. M. Evaluation of the Removal of Heavy Metals by Kraft Lignin Considering Coprecipitation, Solubility and Coordination Capacity of the Tested Ions. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 6, 2001, Guaratinguetá-SP. **Proceedings**. 2001a. p.266-269.

GONÇALVES, A.R.; LUZ, S.M. Oxidation of Kraft Lignin and Liquor Using Oxygen and Application in the Removal of Metals from Aqueous Solutions. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 6, Lorena-SP, 2001, **Anais**. 2001b. p.345-347.

GONÇALVES, A.R., BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, v.79, n. 2, p.103-111, 2001.

GONÇALVES, A.R.; FERRETTI, L.P.; MANTOVANINI, C.R. Reação de Oxidação da Lignina em Meio Básico e em Meio Ácido, In: ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, UNIVAP, 5, 2001a, São José dos Campos-SP, **Anais de Resumos**, 2001a. p.265.

GONÇALVES, A.R.; COSTA, S.M.; ESPOSITO, E. Panus Tigrinus Strains Used in the Delignification of Sugarcane Bagasse Prior to Kraft Pulping. In: SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, 23, 2001b, Colorado-EUA. 2001b.

GONÇALVES, A.R.; FERRETTI, L.P. Kinetic study of the acidic oxidation of sugarcane bagasse lignins evaluated by UV and FTIR spectroscopy. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 12, 2003, Madison-EUA. **Proceedings**. v.2, 2003. p.297-299.

GONÇALVES, A.R.; LABAT, G.A.A. Spectroscopy Analysis in UV-Visible of the Sugarcane Bagasse Lignin Oxidation Obtained by Steam Explosion. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 8, 2004, São Pedro-SP, **Proceedings**. 2004. p.125-127.

GONÇALVES, A.R.; RUZENE, D.S. Bleachability and Characterization by Fourier Transform Infrared Principal Component Analysis of Acetosolv Pulps Obtained from Sugarcane Bagasse. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.91-93, p.63-70, 2001.

GONÇALVES, A.R.; SCHUCHARDT, U. Oxidation of organosolv lignins in acetic acid - Influence of oxygen pressure. **Applied biochemistry and Biotechnology**, v.77-79, p.127-132, 1999.

GONÇALVES, A.R.; SCHUCHARDT, U.; MÉIER, D.; FAIX, O. Pyrolysis-gas chromatography of the macromolecular fractions of oxidized Organocell lignins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.40-41, p.543-551, 1997a.

HIGUCHI, T. Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. **Wood Science and Technology**. v.24, p.23-63, 1990.

ICIDCA. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar. **La Indústria de los Derivados de la Caña de Azúcar**. Havana: ICIDCA. 1987.

KADLA, J.F.; CHANG, H.M.; JAMEEL, H. The reactions of lignins with high temperature hydrogen peroxide - Part 2. The oxidation of kraft lignin. **Holzforschung**, v.53, n.3, p.277-284, 1999.

KAMOUN, C.; PIZZI, A.; GARCIA, The effect of humidity on crosslinked and entanglement networking of formaldehyde-based wood adhesives (Einfluß der Feuchte auf die Quervernetzung und Verzahnung von Holzklebern auf Formaldehydbasis). **R. Holz Roh Werkstoff**, v.56, p.235-243, 1998.

KAMOUN, C.; PIZZI, A.; ZANETTI, M. Upgrading melamine-urea-formaldehyde polycondensation resins with buffering additives. I. The effect of hexamine sulfate and its limits. **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, p.203-214, 2003.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 282 p.

LAIGLE, Y.; KAMOUN, C.; PIZZI, A. Particleboard I.B. forecast by TMA bending in UF adhesives curing. **Holz Roh Werkstoff**, v.56, p.154, 1998.

LEGISLAÇÃO (Legislação brasileira). Disponível em: <<http://www.legislação.sp.gov.br> . Acesso em: 18 de maio de 2006.

LEI, H.; PIZZI, A.; DU, G. Environment-friendly, mixed tannin/lignin wood resins. **Journal of Applied Polymer Science**, 2007, v.107, p. 203-209, 2007.

LEHNINGER, A.L. **Bioquímica**, 2. ed.. São Paulo: Edgard Blucher, 1976. 262p, v.1.

LIU, Y.; LI, K. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.27, p.59-67, 2007

LORENZ, L.; FRIHART, C.R.; WESCOTT, J.M. Analysis of soy flour/phenol-formaldehyde adhesives for bonding wood. In: WOOD ADHESIVES 2005-FOREST PRODUCTS SOCIETY, 2005, Madison-Wisconsin. **Proceedings**. 2006.

LUZ, S.M. **Celulose de bagaço e palha de cana-de-açúcar: modificação química e aplicação em compósitos como reforço do polipropileno**. 2004. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia-Faenquil, Lorena, 2004.

MATIOLLI, C. S.; FRIZZONE, J.; PRES, F. C. Irrigação Suplementar de Cana-de-açúcar: Modelo de Análise de Decisão para a Região Norte do Estado de São Paulo. **STAB – Açúcar, álcool e subprodutos**, v.17, p.42-45. 1998.

MIRANDA, F.A.A.; PASSOS, R.R.; LOPES, J.A.D.; MOITA NETO, J.M. Aplicação de Análise Multivariada aos Dados de Espectroscopia no Infravermelho Obtidos na Polimerização in situ de Adesivo à Base de Cianoacrilato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.41-45, 1998.

MIRANDA, T.M.R.; GONÇALVES, A.R.; AMORIM, M.T.P. Ultraviolet – Induced Crosslinking of Poly (vinyl alcohol) Evaluated by Principal Component Analysis of FTIR Spectra, **Polymer International**, v.50, p 1068-1072, 2001.

MORIYA, R.Y. **Estudo da ação de xilanases de diferentes origens sobre polpas organosolv de bagaço de cana-de-açúcar**. 2003. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia-Faenquil, Lorena, 2003.

MORIYA, R.Y.; GONÇALVES A. R.; DUARTE, M.C.T. Obtainment of ethanol/water pulps from sugarcane straw and the pulps biobleaching with xylanase by *Bacillus pumilus*, In: SYMPOSIUM ON BIOTECHNOLOGY FOR FUELS AND CHEMICALS, 28, Nashville-EUA, 2006.

NASCIMENTO, E.A.; SCHUCHARDT, U. Coquificação da lignina proveniente da hidrólise ácida de eucalipto em um forno cilíndrico de bancada. **Química Nova**, v.10, n.2, p.93-98, 1987.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health, **The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances**, Washington, 2000.

NTIS - National Technical Information Service. (Springfield, VA 22161) Formerly U.S.Clearinghouse for Scientific & Technical Information. **AD-A125-539**. Washington,1977.

PAIVA, L.M.C. Cultivo de *Cândida utilis* em hidrolisados ácidos de bagaço de cana. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA, 11, 1981, Florianópolis. **Resumos**. Florianópolis, 1981. p. 25.

PARTENHEIMER, W. Characterization of the reaction of cobalt(II) Acetate, Dioxigen and acetic acid, and its significance in autoxidation reactions, **J. Mol. Catal.**, v.67, p.35-46, 1991.

PHILIPP, P. **Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Escola Senai, 1981.

PICHELIN, F.; NAKATANI, M.; PIZZI, A.; WIELAND, S.; DESPRES, A.; RIGOLET, S. Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. **Forest Products Journal**, v.56, p.31-36, 2006.

PIZZI, A. **Advanced Wood Adhesives Technology**. New York:Marcel Dekker Inc., 1994

PIZZI, A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.20, p.829-846, 2006.

PIZZI, A.; VALENZUELA, J.; WESTERMEYER, C. Non-emulsifiable, water-based, mixed diisocyanate adhesive systems for exterior plywood. II: Theory application and industrial results. **Holzforschung**, v.47, p. 68-71, 1993.

PIZZI, A.; MEIKLEHAM, N.; DOMBO, B.; ROLL, W. Autocondensation-based zero emission tannin adhesives for particleboard. **Holz Roh Werkstoff**, v.53, p.201-204, 1995.

PLACAS AGLOMERADOS (Fluxograma da fabricação de aglomerados), Disponível em: <http://www.placasaglomerado.com.br/downloads/fluxograma_placasaglomerado.pdf>. Acesso em: 04 de fevereiro de 2008.

RIPOLI, T.C.C.; MOLINA JR., W.F.; RIPOLI, M.L.C. Energy Potential of Sugar Cane Biomass in Brazil. **Scientia Agricola**, v.57, n.4, p.677-681, 2000.

ROCHA, G.J.M. **Deslignificação de Bagaço de Cana de Açúcar Assistida por Oxigênio**. 2000. 136p. Tese (Doutorado em Química), IQSC-Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

RUZENE, D.S. **Influência da Pressão e da reciclagem do Solvente na Polpação Etanol/Água do Bagaço de Cana e Estudo da Branqueabilidade Enzimática da Polpa Obtida**. 2001. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia-Faenquil, Lorena, 2001.

SALES, F.G.; ABREU, C.A.M.; PEREIRA, J.A.F.R. Catalytic Wet-Air Oxidation of Lignin in a Three-Phase Reactor with Aromatic Aldehyd Production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.21, n.2, p.211-218, 2004.

SALOMAA, P. The Kinetics of the Cannizzaro Reaction of Glyoxal. **Acta Chemica Scandinavica**, v.10, p.311-319, 1956.

SALTHAMMER, T. Effect of The Air Exchange on Formaldehyde Concentrations indoor Air. **Indoor Air International**. ULM, 1994, p-451-463.

SHELDON, R.A.; KOCHI, J.K. **Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds**. [s.e.], Academic Press, p.121-133, 1981.

SILVA, F.T. **Obtenção de Insumos Químicos a partir do Aproveitamento Integral do Bagaço de Cana**. 1995. Tese (Doutorado), Instituto de Química. UNICAMP, Campinas, 1995.

SILVA, T. S. S.. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e esgoto**. 1999. 88 p. Dissertação (Mestrado, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1999.

SIMON, C. **Copolymères à base de tannins et déchets lignocellulosiques avec des matériaux synthétiques en substitution des sels de chrome pour applications en flexibilité.** 2002. 339p. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias Industriais), Universidade Henri Poincaré, Nancy 1, França, 2002.

SIMON, C.; GEORGE, B.; PIZZI, A. Copolymerization in UF/pMDI adhesives networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v.86, p.3681-3688, 2002.

SOTO OVIEDO, M.A. **Obtenção de Quelantes através da Oxidação Enzimática de Lignina de Bagaço de Cana.** 1998. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial), Departamento de Biotecnologia-Faenquil, Lorena, 1998.

SOUZA, P.R.; GONÇALVES, A.R.; BENAR, P. Hydroxymethylation of Lignins Evaluated by PCA Applied to FTIR Data. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 6, 2001, Guaratinguetá, **Anais**. 2001. p. 282-287.

URBANO, M.P., GONÇALVES, A.R. **Oxidação do licor de polpação acetosolv de bagaço de cana.** Lorena: FAENQUIL, 1996. (Relatório FAPESP processo n° 95/9872-0)

VILLAR, J.C.; CAPEROS, A.; GARCIA-OCHOA, F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives. Nitrobenzene and copper oxide as oxidants, **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.17, n.3, p.259-285, 1997.

VILLAR, J.C.; CAPEROS, A.; GARCIA-OCHOA, F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. **Wood Science and Technology**, v.35, n.3, p.245-255, 2001.

WESCOTT, J.M.; FRIHART, C.R.; LORENZ, L. Durable soy-based adhesives dispersions. In: WOOD ADHESIVES 2005-FOREST PRODUCTS SOCIETY, 2005, Madison-Wisconsin. **Proceedings**. 2006.

WIELAND, S.; PIZZI, A.; HILL, S.; GRIGSBY, W.; PICHELIN, F. The reaction in water of UF resins with isocyanates at short curing times : A ¹³C NMR investigation. **Journal of Applied Polymer Science**, v.100, p.1624-1632, 2006.