REVISÃO TEÓRICA: ESTUDO DA LIGNINA COMO SUBSTITUTO PARCIAL NA SÍNTESE DE ADESIVOS FENÓLICOS

Andrini KRINDGES[1], **Mariana SIKORA**[2]

[1]Programa de Pós-Graduação de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Pato Branco
[2]Programa de Pós-Graduação de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Campus* Pato Branco

E-mail: andrini@alunos.utfpr.edu.br, marianasikora@utfpr.edu.br

Resumo: *O presente estudo tem como base os princípios da economia circular, gerada no processo industrial de produção de celulose e papel. O trabalho realiza uma revisão teórica de estudos anteriores, buscando compreender e explorar o uso da lignina fenolada como um substituto parcial do fenol na síntese de adesivos fenólicos, comparando-os com os adesivos comerciais. As pesquisas analisadas avaliaram a fenolação como o melhor mecanismo para melhorar a reatividade na molécula de lignina, resultando em um aumento de sítios reativos e hidroxilas aromáticas. Neste contexto, o presente trabalho traz uma revisão de diversos trabalhos que apresentem uma investigação das estruturas moleculares da lignina fenolada de diferentes fontes lignocelulósicas por meio de técnicas como, cromatografia de permeação em gel (GPC) e ressonância magnética nuclear (RMN). Desta forma, compreendendo melhor a estrutura da lignina após a modificação química e constatando a eficácia da fenolação sendo promissora na síntese de adesivos fenólicos. Sendo validado pelos resultados da caracterização e inclusive na síntese após a aplicação final do adesivo em compensados.*

Palavras-chave: *Lignina; Fenolação; Fenol; Adesivo Fenólico.*

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a limitação de reservas fósseis vem sendo uma preocupação para todos, em especial para a comunidade científica. Em virtude do cenário atual, alternativas e tecnologias estão sendo desenvolvidas a fim de viabilizar a substituição de derivados de petróleo por recursos sustentáveis (JIANG, *et al*., 2018). Dentre estes recursos renováveis, a lignina ganha destaque e torna-se uma biomassa de valor agregado em pesquisas científicas e na indústria para a síntese de bioprodutos poliméricos, especialmente em adesivos fenólicos, devido a suas características e propriedades. Tais características da lignina, fazem deste biomaterial uma alternativa interessante na mitigação da excessiva demanda de recursos oriundos do petróleo e promovendo a economia circular (SOUZA , 2020).

Segundo (PANGA, *et al*., 2017) e (CAI, *et al*., 2023), a lignina é caracterizada por uma macromolécula altamente abundante em nosso ecossistema, está presente na parede

celular vegetal das plantas, ao lado da celulose e a hemicelulose. Caracteriza-se como um biopolímero tridimensional e amorfo, aromático, composto por unidades de fenilpropano com uma cadeia molecular extremamente ramificada e complexa, possuindo ligações covalentes do tipo carbono-carbono e ligantes do tipo éter.

O interesse entre os pesquisadores em relação a lignina é explicado pela presença de unidades fenólicas em sua composição estrutural, o que a torna semelhante ao fenol. Desta maneira, tornando-se apropriado na substituição de matérias primas derivadas do petróleo, principalmente a indústria de adesivos fenólicos. Possibilitando a substituição de uma elevada parcela da lignina na síntese de adesivos fenólicos reduzindo custos e empregando o conceito de química verde (KALAMI, *et al*., 2018) e (ZHEN, *et al*., 2021).

A síntese de adesivos fenólicos baseia-se na reação de condensação do fenol com o formaldeído, as quais são substâncias prejudiciais ao meio ambiente (GAO, *et al*., 2021). Segundo (SOARES, *et al*., 2023) o uso de lignina como um substituto parcial do fenol, possibilita a redução do uso de recursos fósseis, visto que, são fontes limitadas e demandam processos operacionais complexos, tornando o produto final custoso, devido a elevada e instabilidade comercial destas commodities.

Baseados na proposta de substituição do fenol por lignina, o objetivo deste estudo é avaliar as características e modificações químicas da lignina realizadas por outros pesquisadores.

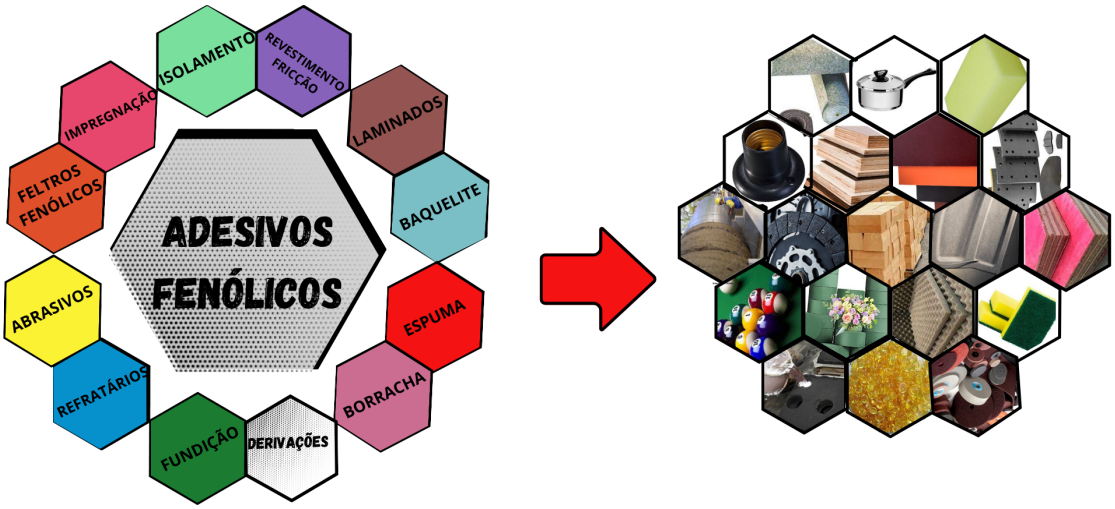
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Em virtude das suas propriedades químicas e estruturais, a lignina comercial vem sendo grande objeto de muitos estudos, não se limitando apenas em adesivos fenólicos, mas em outras aplicações rentáveis e de valor agregado. Promovendo o desenvolvimento em outras áreas de produtos bioquímicos e de biopolímeros como, fibras de carbono, tensoativos, dispersantes, resinas epóxi e de poliuretano, energia, materiais de construção, cosméticos, agricultura entre outras aplicações (XU, 2017).

Os adesivos fenólicos são classificados como polímeros e possuem propriedades como alta elasticidade, dureza superficial, resistência química, resistência ao fogo além de classificarem como isolantes elétricos. Tais características os tornam interessantes para uma infinidade de aplicações, como mostra a Figura 1 (PIZZI; MITTAL, 2003) e (AIK, *et al*.,

2019).

Figura 1 – Aplicações dos adesivos fenólicos



Fonte: Autoria própria (2023)

No relatório publicado pela Mordor Intelligence (2021), foram analisadas as perspectivas do mercado global no setor de adesivos fenólicos. O estudo revelou uma taxa de crescimento anual composto (CAGR) de 4% para o período de 2021 a 2026. Essa análise confirma um crescimento global.

A partir dessa perspectiva, é evidente a relevância do uso da lignina dada a notável expansão global do mercado de adesivos, considerando que cerca de 50 milhões toneladas de lignina são produzidas em todo o mundo. A lignina extraída, conhecida como lignina técnica, está presente no licor negro do processo kraft (ZHANG, *et al*.,2018). Pesquisas realizadas por (SONG, *et al*., 2016) revelaram que 99% da lignina proveniente do processo kraft é incinerada para a produção de energia e vapor, restando menos de 1% para a síntese de bioprodutos comerciais com valor agregado, como a fabricação de polímeros fenólicos, surfactantes e dispersantes.

Segundo (GHORBANI, *et al.*, 2017) e (AIK, *et al*., 2019) a estrutura molecular da lignina constitui-se de três monômeros fenólicos principais: p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) ligados principalmente por ligações éter, possuindo a posição C3 ou C5 não substituída no anel aromático, como α-O-4, β-O-4, β-β. Estas ligações compreendem aproximadamente 40 a 60% da molécula, sendo a ligação β-O-4 a mais presente na estrutura. A ligação β-O-4 é a mais importante, pois influencia diretamente na estrutura molecular,

proporcionando posições orto livres, as quais facilitam a degradação e a substituição aromática eletrofílica com o formaldeído (XU, 2017).

A proporção de p-hidroxifenil, guaiacil e sirigil sofre variações de acordo com a origem da lignina e a metodologia empregada para a sua extração, dificultando os estudos desenvolvidos na aplicação em adesivos fenólicos (KALAMI, *et al.*, 2018). A presença de unidades de guaiacil são maiores em madeira macia, enquanto que para a madeira dura a contribuição de sirigil e guaiacil são equivalentes, apresentando uma pequena proporção de p-hidroxifenil (AIK, *et al*., 2019).

Entretanto, destaca-se que maiores quantidades de unidades de hidroxifenil tornam a lignina técnica mais atrativa e aplicável, pois assemelha-se com a molécula do fenol aumentando-se a reatividade da lignina técnica conforme mostra a Figura 2. As hidroxilas presentes na estrutura da lignina não só auxiliam nas reações químicas como também tornam a molécula mais reativa e solúvel (PANG, *et al*., 2017), devido a maior similaridade com a molécula do fenol. Tais características tornam a lignina interessante na síntese de bioprodutos poliméricos.

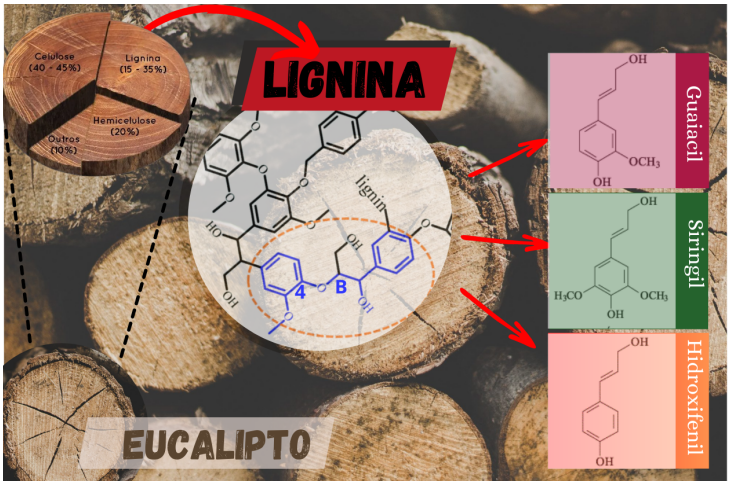
As resinas demandam 95% da quantidade de fenol produzido a partir do petróleo, sendo necessárias estratégias para amenizar o esgotamento de reservas fósseis, idealizando e aprimorando técnicas que promovam a substituição do fenol, mantendo suas propriedades e especificidades finais (ZHOU, *et al*., 2020).

Aproximadamente 15-35% do peso da biomassa lignocelulósica presente nas plantas é lignina, a qual confere rigidez e resistência à estrutura.A composição e o teor de lignina variam conforme a origem da fonte vegetal, sendo afetados também pelas condições climáticas e tempo de crescimento Tais parâmetros influenciam nas propriedades como dureza e densidade (PANG *et al*., 2017).

Como mencionado, a lignina é encontrada em diversas fontes, podendo ser extraídas do choupo, pinheiro, pinus, faia e também de plantas do tipo gramínea, como o milho, a cana de açúcar, o trigo e entre outras. Porém a mais utilizada é o eucalipto por ser um subproduto das indústrias de papel e celulose. Além de apresentar uma quantidade significativa de lignina em sua estruturação e possuir unidades fenólicas (SOUZA, 2020). Na Figura 2, estão apresentados a composição estrutural da lignina de eucalipto.

Existem técnicas bem consolidadas para a extração da lignina, como a polpação kraft, extração por sulfito de sódio, polpação de soda e organosolv A polpação kraft é a mais utilizada na indústria, porém o seu processo pode apresentar algumas impurezas, dificultando a sua aplicabilidade (SOARES, *et al*., 2023).

Figura 2 – Composição estrutural lignocelulósica e monômeros fenólicos constituintes



Fonte: Autoria própria (2023)

A lignina técnica após extraída requer algumas modificações em sua característica estrutural, a fim de aproximar-se o máximo possível da molécula de fenol. Isto porque a lignina não é tão reativa quanto o fenol, sendo uma das características cruciais para as reações de hidroximetilação com o formaldeído na síntese de adesivos fenólicos (GAO, *et al*., 2021). A lignina deve apresentar grau de pureza elevado, baixa quantidade de carboidrato, índice de polidispersão e massa molar baixa, assim como, apresentar sítios ativos e ligações carbono-carbono, estas características auxiliam no aumento da reatividade (CAI, *et al*., 2023).

Outro fator indispensável é a presença do grupo hidroxila fenólico (OH), o qual influencia no aumento da solubilidade e nas reações de hidroximetilação. Por essa razão, torna-se necessário o estudo e aperfeiçoamento de tecnologias existentes, proporcionando a melhoria estrutural da lignina, aumentando a sua reatividade e similaridade a molécula do fenol (KALAMI, *et al*., 2018).

Algumas estratégias já foram consolidadas por alguns estudiosos aspirando a similaridade da molécula da lignina com o fenol e suas possibilidades de aplicabilidade em produtos poliméricos. Nesta perspectiva, modificações químicas na estrutura da lignina devem ser realizadas, a fim de alterar os grupos hidroxila alifáticos presentes em hidroxilas

aromáticas. A funcionalização da lignina pode ser alcançada por técnicas já relatadas na literatura como, a fenolação, desmetilação, metilação, sulfonação e aminação, permitindo estas singularidades (YANG, *et al*., 2015).

A técnica de fenolação demonstra-se a mais promissora conforme a Figura 3, baseada na adição de grupos fenólicos na cadeia lateral da estrutura da lignina a partir dos grupos hidroxila alifáticos, possibilitando o aumento de sítios reativos maximizando a reação de de hidroximetilação com o formaldeído (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020).

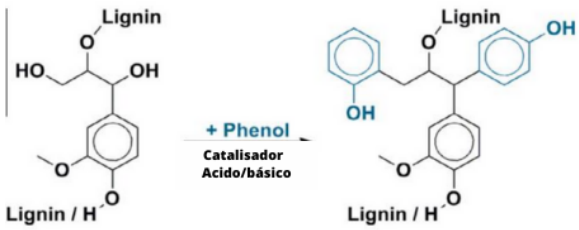
METODOLOGIA

O estudo é uma revisão teórica que investiga várias técnicas de fenolação e diferentes biomassas. O objetivo é avaliar e comparar as alterações químicas da lignina, focando nos sítios reativos e hidroxilas aromáticas, para sua aplicação em resinas fenólicas. A Figura 3 mostra o mecanismo químico, enquanto a Figura 4 ilustra de forma simplificada a modificação química da lignina pela técnica de fenolação.

Figura 3 – Metodologia de modificação química

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 4 – Mecanismo químico da fenolação



Fonte: Adaptação Podschun (2015)

O estudo teve foco nos resultados das técnicas de caracterização como, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), a qual informa o teor de hidroxilas alifáticas e aromáticas na molécula, orientando a efetividade da fenolação. A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) determina o peso molecular, buscando validar os métodos de fenolação a partir de uma redução no tamanho da molécula (JIANG, *et al*., 2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No trabalho de (JIANG, *et al*., 2018), estudou-se a fenolação da lignina extraída a partir da madeira da goma doce e da madeira de pinho, em meio ácido. Os resultados encontrados mostraram a incorporação de 60% em peso de fenol na lignina originária da goma doce e 30% em peso na lignina kraft de pinho, ambas apresentaram aumento no teor de hidroxilas aromáticas. Nesta perspectiva, a Tabela 1 apresenta algumas biomassas utilizadas e os resultados obtidos após o processo de fenolação.

Tabela 1 – Características da lignina em diferentes fontes lignocelulósicas

Biomassa	**Fenolação**	**Características Lignina comercial**			**Características Lignina modificada**			**Referencial**
		M_w	**$OH_{alinf.}$**	**OH_{aromat}**	**M_w**	**$OH_{alinf.}$**	**OH_{aromat}**	
Palha de trigo	ácida	2500	5,19	0,31	3200	1,49	2,67	ZHANG, et al 2018
Espiga de milho	alcalina	3258	1,77	0,65	-	1,96	1,26	YANG, *et al.* 2014
Palha de Trigo	alcalina	4330	2,65	0,25	-	1,84	1,34	YANG, *et al.* 2014
Faia	ácido	4125	4,1	0,0	2250	0,2	4,3	PODSCHUN 2015
Choupo	alcalino	1830	1,83	0,11	-	2,02	0,82	YANG, *et al.* 2014
Eucalipto	-	2590	1,33	0,18	-	-	-	GOUVEIA, 2020

Fonte: Autoria própria (2023)

[1] Unidade para o peso molecular $g.mol^{-1}$
[2] Unidade para a quantidade de OH $mmol.g^{-1}$

No trabalho de (YANG, *et al*., 2014), a fenolação foi catalisada em meio básico, a partir da lignina extraída de 4 tipos de biomassa, como apresentado na Tabela 1. Neste estudo investigou-se as mudanças químicas após a fenolação com intuito de verificar o aumento da reatividade da molécula a partir do aumento ou aparecimento de hidroxilas aromáticas. Além disso, os autores observaram que em diferentes biomassas a composição de hidroxilas muda confirmando que as biomassas originárias de fontes gramíneas apresentam teores de p-hidroxifenil maiores que as de madeira dura e macia.

No trabalho de (SOUZA, 2020), foi sintetizado o adesivo fenólico a partir da fenolação

da lignina de eucalipto pela via alcalina, Os resultados mostram que para a substituição de 50% no adesivo, as características físico-químicas apresentaram similaridade com os adesivos comerciais, assim como os testes de resistência ao cisalhamento.

Enquanto que YANG, *et al*., 2015, trabalhou com diferentes ligninas técnicas na síntese de resinas fenólicas para painéis de compensados. Os adesivos com lignina apresentaram características e comportamentos semelhantes, no entanto, a análise de gel time resultou em um valor mais alto em comparação ao adesivo comercial. Resultados de curas mais longas também foram encontrados nos estudos realizados por (SOUZA, 2020), utilizando diferentes proporções de ligninas técnicas. Além disso, é possível comparar o adesivo fenólico comercial com o adesivo contendo lignina modificada por fenolação, os quais apresentaram curas mais próximas dos valores comerciais. Demonstrando a possibilidade e o emprego de altas substituições parciais de fenol por lignina em adesivos fenólicos aplicados em painéis de compensados. Promovendo a diminuição de recursos fósseis e expandindo o termo da economia circular.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como observado no presente trabalho, existem grandes oportunidades no desenvolvimento de biopolímeros utilizando a lignina, principalmente a síntese de adesivos fenólicos, tornando estes produtos menos tóxicos e idealizando o uso de uma química mais verde.

REFERÊNCIAS

AIK, A. F.; ASHAARI, Z.; LEE, H. S.; TAHIRr, M. P.; HALIS, R. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 95, p. 102408, 2019.

BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J. Lignin functionalization for the production of novel materials. *Trends in Chemistry*, v. 2, p. 440 - 453, 2020.

CAI C.; LI, N.; LIU, H.; ZHANG, J.; ZHU, J. Y.; WANG, F. Extracting high β-O-4 content lignin and by-producing substrate susceptible to enzymatic hydrolysis by a green flow through process, *Chemical Engineering Journal,* v 453, n.1, p. 139730, 2023.

GAO, C.; LI, M.; ZHU, C.; HU, Y.; SHEN, T.; LI, M.; JI, X.; LYU, G.; ZHUANG, W. One-pot depolymerization, demethylation and phenolation of lignin catalyzed by HBr under microwave irradiation for phenolic foam preparation, *Composites Part B: Engineering*, v. 205, p 108530, 2021.

GHORBANI, M.; MAHENDRAN, R. A.; HENDRIKUS, W. G.; HERWIJNEN, V.; LIEBNER, F.; KORNNERTH, J. Based laminates produced with kraft lignin-rich phenol–formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage. *European journal of wood and wood products*, v. 76, n. 2, p. 481-487, 2018.

GOUVEIA, R.J.; SOUZA, J. R. R.; RIBEIRO, O. A.; SARAIVA, A.S.; SANTOS, J. D. Effect of soft segment molecular weight and NCO:OH ratio on thermomechanical properties of lignin-based thermoplastic polyurethane adhesive. *European Polymer Journal,*v. 131, p. 109690, 2020.

JIANG, X.; LIU, J.; DU, X.; HU, Z.; CHANG, H.; JAMEEL, H. Phenolation to Improve Lignin Reactivity toward Thermosets Application. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 6, n. 4, p. 5504–5512, 2018.

KALAMI, S.; CHEN, N.; BORAZJANI, H.; NEJAD, M. Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations, I*ndustrial Crops and Products*,v. 125, p. 520 - 528, 2018.

MORDOR INTELLIGENCE. Global Phenolic Resin Market. Chemicals and Materials. India, 2021.

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

PIZZI, A; MITTAL, K. L. Handbook of adhesives technology. New York, 2003.

PODSCHUN, J.; STUCKER, A.; SAAKE, B.; LEHNEN, R. Structure–Function Relationships in the Phenolation of Lignins from Different Sources, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 3, n. 10, p. 2525-2532, 2015.

RODRIGUES, J. S.; LIMA, V.; ARAÚJO, L. C. P.; BOTARO, V. R. Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process?, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n.30, p. 10863–10881, 2021.

SOARES, D. G.; KONDO, Y. M.; DE ARAUJO, A. V.; FERRUFINO, A. A. L. G.; FAUSTINO, E.; SANTOS, F. H.; CHRISTOFORO, L. A.; LUNA, R. M. C.; CAMPOS, I. C.Thermal and Gluing Properties of Phenol-Based Resin with Lignin for Potential Application in Structural Composites, *Polymers, v*. 15, n. 2, p. 357, 2023.

SONG, Y.; WANG, Z.; YAN, N.; ZHANG, R.; LI, J.Demethylation of wheat straw alkali lignin for application in phenol formaldehyde adhesives. *Polymers,* v. 8, n. 6, p. 209, 2016.

SOUZA, Rafael Eloy de. Síntese de adesivo lignina-fenol-formaldeído para painéis de madeira. 2020. 40 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

ZHANG, F;, JIANG, X.; LIN, J.; ZHAO, G.; CHANG, H.M.; JAMEEL, H. Reactivity improvement by phenolation of wheat straw lignin isolated from a biorefinery process. *New Journal of Chemistry,* 2018.

ZHEN, X.; LI, H.; XU, Z.; WANG, Q.; ZHU, S.; WANG, Z.; YUAN, Z. ,Facile synthesis of lignin-based epoxy resins with excellent thermal-mechanical performance, *International Journal of Biological Macromolecules,* v. 182, p. 276-285, 2021.

ZHOU, M.; SHI, H.; LI, C.; SHENG, X.; SUN, Y.; HOU, M.; NIU, M.; PAN, X. Depolymerization and Activation of Alkali Lignin by Solid Acid-Catalyzed Phenolation for Preparation of Lignin-Based Phenolic Foams, *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. *59, n*.32, p.14296-14305, 2020.

XU, C.; FERDOSIAN, F. Structure and Properties of Lignin. *Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials*, Springer-Verlag GmbH Germany, 2017.

YANG, S.; WEN, J. L.; YUAN, T.Q.; SUN, R.C. Characterization and phenolation of biorefinery technical lignins for lignin–phenol–formaldehyde resin adhesive synthesis. *RSC Adv.*, v. 4, p. 57996-58004, 2014.

YANG, S.; WU, J, Q.; ZHANG, Y.; YUAN, T, Q.; SUN, R, C. Preparation of Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin Adhesive Based on Active Sites of Technical Lignin. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy,* v. 9, p. 266–272, 2015.