

Utilização de Ligninas em Resinas Fenólicas.

1. Preparação de Novolacas a Partir de Lignossulfonatos*.

Fernando dos Santos e Antônio Aprígio S. Curvelo

Resumo: Este trabalho descreve uma utilização mais nobre para a lignina obtida de processos industriais de polpação. Foram preparadas resinas fenólicas tipo novolaca, utilizando-se lignossulfonato de amônio e lignossulfonato de sódio (com diferentes teores de açúcares residuais) como correagentes, em substituição parcial ao fenol. As resinas foram preparadas mantendo-se o processo utilizado industrialmente. As resinas foram caracterizadas por análises químicas, quanto à distribuição de massa molar e análises térmicas. As resinas preparadas com lignossulfonatos apresentaram maior reatividade com hexametilenotetramina (agente de reticulação). Isto é uma vantagem, pois pode-se ter ciclos de moldagem de peças mais curtos, o que economicamente é favorável.

Palavras-chave: *Lignossulfonato, resina fenólica, novolaca.*

Introdução

O uso de matérias-primas não renováveis, por si só limita qualquer processo industrial, quer pelo simples esgotamento das reservas naturais e/ou pelo elevado custo de aquisição e transporte, necessariamente crescentes em função da limitação de estoques.

A alternativa mais viável para geração de compostos orgânicos é a utilização de biomassa vegetal derivada de plantas de rápido crescimento (até 10 anos) as quais podemos considerar como recursos naturais renováveis. Nesta categoria podem ser classificadas as árvores oriundas de reflorestamento, as gramíneas, as plantas anuais (por exemplo, a cana-de-açúcar e bambu) e os resíduos ou subprodutos da agricultura intensiva.

A madeira e outros materiais lignocelulósicos são matérias-primas formadas de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si por forças interfibrilares e pela lignina que age como ligante. Para a separação dessas fibras, unidas por forças coesivas intermoleculares, é necessário despender uma certa quantidade de energia. Os processos de polpação podem ser definidos como sendo processos de separação das fibras dos materiais lignocelulósicos mediante a utilização de energia química e/ou mecânica, sendo que a polpação química é a mais extensivamente utilizada para produção de diferentes tipos de polpas celulósicas. Nesses processos a madeira é tratada com reagentes químicos específicos que degradam tanto as polioses como as ligninas, produzindo derivados solúveis no licor de cozimento^[1]. Portanto, as tecnologias de

Fernando dos Santos e Antônio Aprígio da Silva Curvelo, Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, C.P. 870, São Carlos, CEP: 13560-250, São Paulo, SP.

*Dedicado ao Prof. Edson Rodrigues por ocasião de seu 70º aniversário

polpação química têm por objetivo fracionar a madeira em seus componentes estruturais (celulose, hemiceluloses ou polioses e ligninas) da maneira mais eficaz e econômica^[2]. Os principais processos químicos de polpação, atualmente em operação industrial, são os processos kraft e sulfito.

As polpas celulósicas constituem o produto comercialmente mais importante obtido nos processos de polpação, sendo as ligninas o subproduto mais abundante. Com uma produção mundial de aproximadamente de $1,2 \times 10^8$ ton/ano de polpa, a produção de lignina pode ser estimada em $5,0 \times 10^7$ ton/ano, sendo que apenas 2% da lignina contida nos licores de cozimento são isoladas e empregadas na preparação de produtos comerciais^[3]. Os licores produzidos nos processos de polpação kraft contém ainda uma grande quantidade de compostos inorgânicos, os quais são recuperados pela concentração e queima dos licores de cozimento, sendo a lignina o combustível do processo de recuperação. O calor de combustão da lignina gera em torno de 25 MJ/kg e o custo desta energia é estimado em US\$ 2.00/GJ, o que corresponde a aproximadamente US\$ 0.05 por quilograma de licor; valor este inferior ao custo estimado para a recuperação da lignina (US\$ 0,11 por quilograma)^[4].

A maioria dos produtos à base de lignina é derivada de lignossulfonatos produzidos pelos processos de polpação sulfito ou a partir da sulfonação das ligninas produzidas pelos processos kraft. Enquanto o processo kraft opera necessariamente em meio básico, a polpação sulfito pode ser realizada em meio ácido, neutro ou alcalino, em função do reagente utilizado no processo. Em meio ácido utiliza-se sulfito (bissulfito) de cálcio e em meio neutro sais de magnésio; sais de sódio e de amônio podem em princípio, ser utilizados em qualquer meio (ácido, neutro ou básico). Os lignossulfonatos são em geral recuperados por processos de secagem por atomização (Spray Dryer), estando portanto "contaminados" pela presença de diferentes açúcares provenientes dos polissacarídeos existentes na madeira. O teor de açúcares pode ser reduzido por tratamentos oxidativos aplicados ao licor antes do processo de secagem^[5].

O Brasil possui cerca de vinte fabricantes de resinas fenólicas, sendo que a produção é relativamente baixa, quando comparada aos grandes produtores (EUA e Japão)^[6]. Estas resinas podem ser aplicadas nos seguintes segmentos: abrasivos (rebolos, discos de corte e lixas); impregnação (elementos filtrantes, separadores de bateria e componentes elétricos); re-

fratários; fricção (lonas e pastilhas de freio); colas para madeira; fundição (blocos de motores e polias); tintas, vernizes e esmaltes; compostos de moldagem ou pós de moldagem (peças em geral para a indústria automobilística e eletro-eletrônica)^[7].

A literatura dos últimos 20 anos vem descrevendo a possibilidade técnica da utilização da lignina em novos materiais. Na síntese de resinas fenólicas em meio alcalino (resol), já é bastante conhecida a utilização de ligninas^[8-11] para fabricação de colas de madeira na confecção das placas de compensados e aglomerados. Alguns trabalhos utilizando ligninas organossolve de bagaço de cana-de-açúcar na síntese de resóis foram desenvolvidos no Brasil^[12-14].

As resinas fenólicas obtidas sob catálise ácida – novolaca – são polímeros termoplásticos em um primeiro estágio, tornando-se termofixas após adição de um agente de cura em um segundo estágio do processo de fabricação. A produção de novolacas a partir da incorporação da lignina é ainda pouco estudada, existindo poucos dados na literatura^[15-17] em relação à preparação e caracterização físico-química das mesmas.

O objetivo principal deste trabalho foi a preparação de resinas fenólicas utilizando-se lignossulfonatos em substituição parcial do fenol, que é proveniente de um recurso fóssil e portanto não renovável. A viabilidade desta substituição foi estudada utilizando-se diferentes quantidades e tipos de lignossulfonatos, determinando-se a alteração que estes provocaram nas características dos produtos obtidos.

Considerando-se que lignossulfonatos com diferentes teores de açúcares residuais podem apresentar características distintas, foi estudado o efeito dos mesmos nas propriedades finais das resinas fenólicas. As ligninas e as resinas utilizadas foram caracterizadas por diferentes técnicas analíticas: cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), análise térmica (TG e DSC), análises de controle de processo, tais como teor de formaldeído livre, fluidez, temperatura de amolecimento e análises do produto acabado, como teor de fenol livre.

Experimental

Matérias-primas

Os dois lignossulfonatos utilizados nesse experimento foram cedidos por MELBAR Produtos de Lignina Ltda, sendo: um lignossulfonato de amônio

contendo aproximadamente 20% de açúcares com o nome comercial VIXIL III, e um lignossulfonato de sódio praticamente isento de açúcares (máximo 6%) com o nome comercial VIXILEX SD^[18]. Este último foi obtido a partir de um tratamento oxidativo do licor contendo lignossulfonato de sódio, diminuindo assim o teor de açúcares residuais.

Equipamentos

As análises de distribuição das massas molares foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu interligado a um analisador de dados tipo Chromatopac C-R7A. Para as análises dos lignossulfonatos utilizou-se colunas Ultrahidrogel linear de 500 Å, 10³ Å, 10⁴ Å e detector de índice de refração. Para as análises das resinas, utilizou-se sistema composto por uma pré-coluna PL Gel e colunas PL Gel 500 e 10³ e 10⁴ Å acopladas em série a um detector ultra-violeta (254 nm);. Para as análises de DSC e TG foram empregados equipamentos Netzsch DSC200 e Netzsch TG 209, respectivamente.

Caracterização dos lignossulfonatos

A distribuição de massa molar da amostra foi determinada nas seguintes condições: temperatura ambiente; solução 0,1 N NaNO₃ em metanol como eluente; fluxo de 1,0 ml/min; concentração da amostra de 1,2 mg/ml; volume de injeção de 5 µl; padrões de poliestireno sulfonato de sódio (PSSNa), com massas molares de 354000, 177000, 88000, 65000, 31000, 16000, 6500, 4000, 1600 g/mol.

As curvas DSC foram obtidas nas seguintes condições: massa de amostra de aproximadamente 12 mg; atmosfera dinâmica de argônio com fluxo de 30 ml/min; intervalo de temperatura de ambiente até 110°C (1ª corrida) e de -20 até 300°C (2ª corrida); razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas TG foram obtidas nas seguintes condições: massa da amostra de aproximadamente 25 mg; atmosfera dinâmica de argônio com fluxo de 30 ml/min; intervalo de temperatura da ambiente a 1000°C; razão de aquecimento de 20°C/min.

Preparação das resinas

As resinas foram preparadas em balão de vidro de 3 vias (3 litros de capacidade) acoplado a um agitador com haste do tipo L, termômetro e sistema de bomba de

Tabela 1. Composições molares dos constituintes usados na síntese das resinas

Resina	Fenólica	Rexil III	Rexilex SD
Fenol	1,00	0,887	0,900
Vixil III	—	0,113	—
Vixilex sd	—	—	0,100
Formaldeído	0,625	0,625	0,625
H ₂ SO ₄ (%)	0,5	6,5	6,5

sucção para destilação sob pressão reduzida. Foram preparadas três resinas, tipo novolaca, utilizando as quantidades indicadas na Tabela 1. Os valores estão expressos em razões molares, sendo que a solução aquosa de formaldeído usada foi a 50%, e nos casos onde foi usado lignossulfonato, as razões molares foram calculadas a partir da mistura fenol e lignossulfonato. As massas molares dos lignossulfonatos utilizadas nos cálculos das razões molares foram 264 g/mol e 298 g/mol para Vixil III e Vixilex SD, respectivamente. Estas massas molares foram determinadas a partir de resultados de análises químicas e espectroscópicas^[17].

A quantidade de ácido sulfúrico utilizada está expressa em porcentagem em relação à massa total dos reagentes.

No balão foram adicionados o fenol, a lignina e o ácido sulfúrico. Aqueceu-se ao refluxo e adicionou-se a solução aquosa de formaldeído lentamente (1 h. aproximadamente). Manteve-se o refluxo até obter-se um teor de formaldeído livre menor que 1%^[19]. A análise do formaldeído livre foi realizada titulando-se inicialmente o sulfito de sódio (a reagir com o formaldeído) com ácido sulfúrico e, adicionando uma porção de massa conhecida da água coletada do meio reacional (que contém formaldeído), titulou-se o excesso de base formada.

Neutralizou-se então com solução de hidróxido de amônio até pH 5. Destilou-se à pressão atmosférica a 160 °C e a seguir sob pressão reduzida, controlando o grau de fluidez (flow)^[20], o tempo de cura^[21] e a temperatura de amolecimento^[22].

O grau de fluidez das resinas nos indica a extensão da condensação (que é avaliada pela viscosidade) e a reatividade. A resina foi triturada em almofariz com o agente de cura, hexametilenotetramina (HMTA), na proporção de 10:1 em massa. Após a homogeneização 0,50 g desta mistura foi moldada, sob pressão, para a formação de uma pastilha com diâmetro de 12 mm e 6 mm de altura. Esta pastilha foi colocada em placa de vidro (2 mm de espessura) e levada à estufa a 125±1°C. Após 3 minutos, por meio de uma alavanca externa,

esta placa foi inclinada em ângulo de 63° e mantida por 20 minutos. A distância percorrida pela pastilha corresponde ao grau de fluidez. Para a determinação do tempo de cura, a resina foi moída com HMTA nas condições já citadas para o grau de fluidez, e espalhada (0,6 g aproximadamente) em placa de ferro cromado, com temperatura controlada de 154°C. O tempo de cura é o tempo necessário para que não ocorra “puxamento de fio” ao tocar-se levemente a amostra com uma espátula.

A temperatura de amolecimento é medida de forma similar à medida de sólidos com pontos de fusão determinados. A resina é pulverizada e colocada num capilar onde aumenta-se a temperatura gradativamente (à partir da temperatura ambiente) até determinar-se a temperatura inicial de amolecimento da mesma.

Caracterização das resinas

As resinas foram caracterizadas quanto à distribuição de massa molar nas seguintes condições: temperatura ambiente; THF como eluente; fluxo de 1,0 ml/min; concentração da amostra de 1,2 mg/ml; volume de injeção de 5µl; padrões de poliestireno com massas molares de 450000, 195000, 68000, 50000, 28000, 12500, 8500, 4000, 1800, 1050, 580 g/mol e etilbenzeno(106 g/mol).

As análises térmicas (DSC e TG) foram realizadas da mesma forma que para os lignossulfonatos.

O teor de fenol livre^[23], foi determinado pelo método volumétrico. O fenol que não reagiu foi retirado da resina por meio de arraste a vapor, o qual foi reagido com excesso de bromo, resultando tribromofenol. O excesso de bromo reage com iodeto de potássio, em meio ácido, onde libera iodo (I₂) equivalente a sua quantidade. Paralelamente foi feita uma amostra que atuou como “branco” e ambos foram titulados com tiosulfato de sódio, sob indicador de amido. Calculou-se o equivalente de fenol através da diferença entre o branco e a amostra.

Resultados e Discussão

Massa molar dos lignossulfonatos

As curvas de distribuição de massa molar (SEC) dos lignossulfonatos são mostrados na Figura 1.

O método de determinação da distribuição de massa molar por Cromatografia de Exclusão por Tamanho, permite apenas estimar, comparativamente a padrões de poliestireno sulfonato de sódio, a distri-

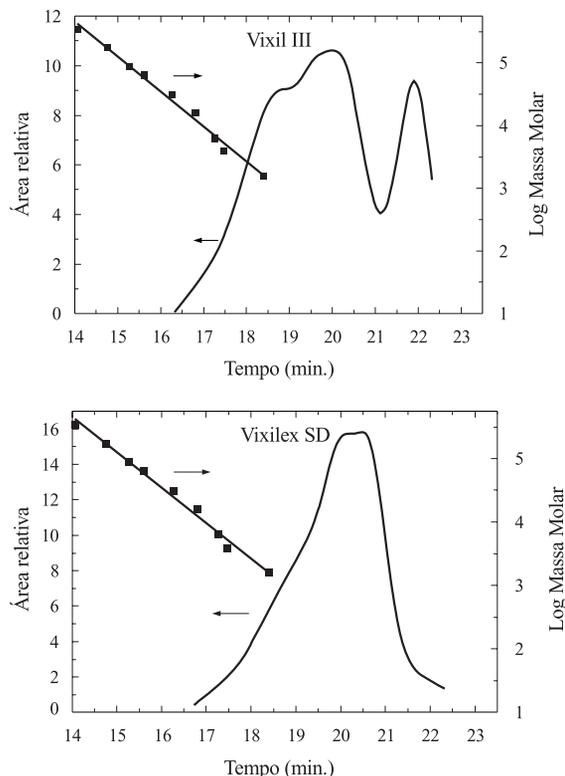


Figura 1. Curvas de distribuição de massa molar (SEC) para os lignossulfonatos

buição de massa molar dos lignossulfonatos. Na figura 1 observa-se que a curva de calibração cobre apenas o início da eluição das amostras. As massas molares em tempos de retenção maiores (menores massas molares), foram estimadas por extrapolação da curva de calibração.

O menor valor de massa molar obtido para a amostra de Vixilex SD (máximo da curva de eluição em 20-21 minutos e para Vixil III, de 19-20 minutos) comprova a ocorrência de alterações estruturais no lignossulfonato (degradações), sofridas durante o tratamento oxidativo empregado para a eliminação de açúcares. Foi comprovada também a presença de compostos de baixa massa molar (açúcares) na amostra de Vixil III (intervalo de eluição entre 21,2 e 22,4 minutos).

Segundo Chen^[24], há 4 tipos de ligações entre as unidades fenólicas presentes na lignina: ligação carbono-carbono (C-C), ligações aril-éter (Ar-O-Ar'), aril-alquil-éter (Ar-O-R) e alquil-éter (R-O-R). As duas primeiras ligações são muito estáveis frente a um processo oxidativo, enquanto que as duas últimas podem ser facilmente rompidas. A decomposição oxidativa pode ocorrer em duas possíveis posições: em ligações aril-alquil-éter, o que faz aumentar o teor tanto de OH fenólico quanto OH alifático; e em ligações alquil-éter, o que aumenta apenas o teor de OH

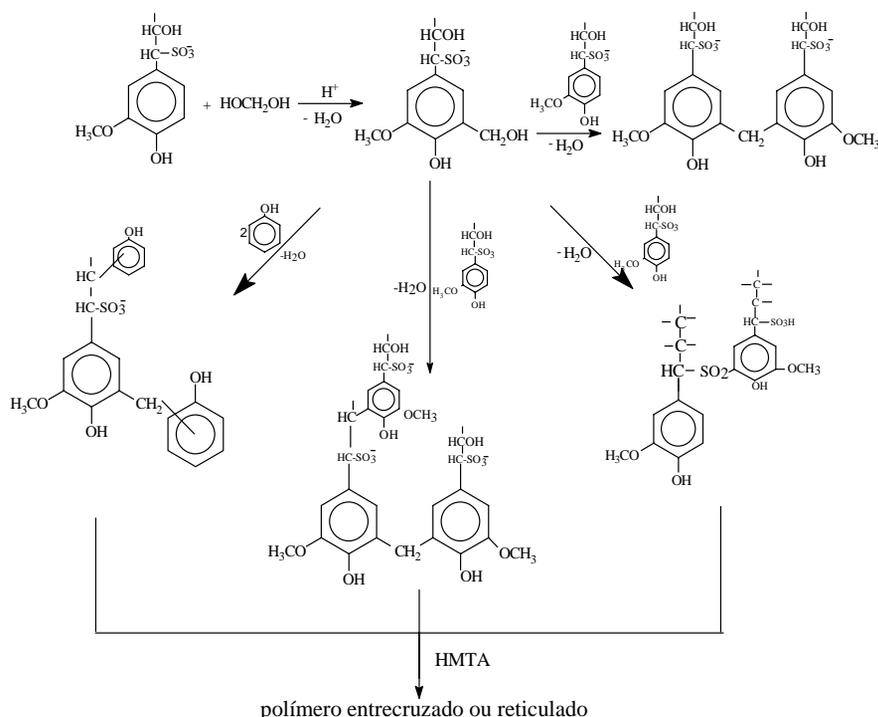


Figura 2. Reação do lignossulfonato com formaldeído e fenol.

alifático. Em ambos os casos, o rompimento destas ligações ocasiona uma correspondente diminuição da massa molar média dos lignossulfonatos.

Resinas

Resinas tipo novolaca são obtidas através da catálise ácida e com limitação estequiométrica de formaldeído. As resinas novolaca possuem poucos grupos metilóis-fenóis (hidroximetilfenóis) reativos em sua estrutura, sendo incapazes de se condensar entre suas moléculas se não houver aquecimento e a presença de agente de cura ou de endurecimento. Possuem massa molar entre 500 e 5000 g/mol e temperatura de transição vítrea (T_g) situada entre 45 e 70°C, sendo sólidos quebradiços à temperatura ambiente^[7].

As estruturas aromáticas fenólicas são centros nucleofílicos menos ativos em pH ácido, devido à protonação do grupo hidroxila. Em compensação, o formaldeído protonado (na forma de metileno-glicol), dá origem a um íon carbônio e proporciona a ocorrência de uma substituição eletrofílica aromática nas posições 2, 4, ou 6 do anel aromático.

O mecanismo de reação de resinas fenólicas tipo novolaca, utilizando lignossulfonatos como reagente (Figura 2), é similar ao mecanismo operante quando se usa apenas fenol. Consiste na protonação do

metileno-glicol e adição deste às posições livres no anel aromático do lignossulfonato. A utilização de ligninas (e do próprio lignossulfonato) em meio ácido pode levar também a participação da cadeia lateral nas reações de substituição. A presença de grupos metoxila nos anéis aromáticos permite, igualmente, a ocorrência de substituição nas posições meta (relativas aos grupos hidroxila) devido aos efeitos orientadores dos grupos metoxila, que em meio ácido são similares ao da hidroxila não dissociada.

Deve-se observar que o carbono α da cadeia lateral de uma fração das unidades fenilpropânicas do lignossulfonato está ocupado com o grupo sulfonato. Na reação de formação de resinas novolacas, o grupo sulfonato e os carbonos α e β da lignina e o formaldeído são, portanto, centros eletrofílicos e o fenol e o anel aromático da lignina, centros nucleofílicos.

Segundo Allan^[10], que estudou a preparação de resinas fenólicas tipo resol, a mistura de lignossulfonato, fenol e formaldeído não incorpora uma quantidade substancial de lignossulfonato, porque o fenol e formaldeído reagem rapidamente, enquanto o lignossulfonato reage mais lentamente. O produto final então seria um resol diluído com lignossulfonato que não reagiu. A alternativa encontrada por esse autor para preparar resóis com lignossulfonatos foi a reação com fenol em meio ácido, na qual acontece a fenolação do lignossulfonato (através da cadeia late-

Tabela 2. Propriedades Físico-químicas das resinas sintetizadas

Resina	Fenólica	Rexil III	Rexilex SD
Fluidez (mm)	80	69	30
Tempo de cura (s)	62	23	15
Fenol livre (%)	2,5	4,0	14,5
Temp. de amolecimento (°C)	79	55	89
Mn	3460	660	740
Mw	4270	1000	1890
Mw/Mn	1,2	1,5	2,5

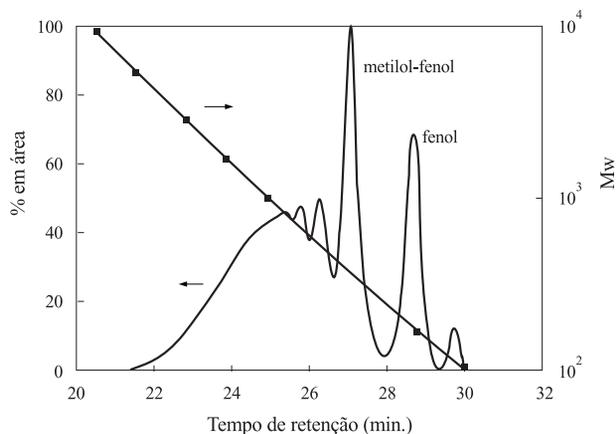
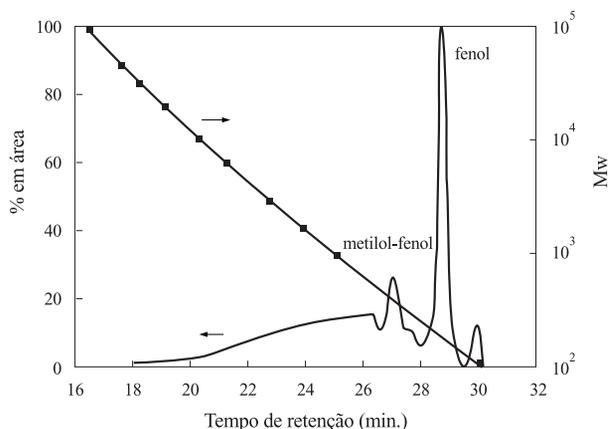
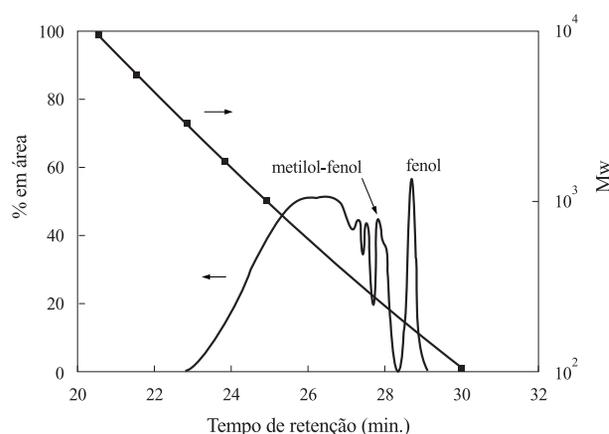
ral), e então a reação com formaldeído em meio básico, obtendo um copolímero fenol-lignossulfonato-formaldeído.

Nada^[9] também preparou um aduto fenol/lignina, obtendo melhores rendimentos na posterior reação com formaldeído para produção de resóis.

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de controle de processo e produtos acabados (tais como fluidez e teor de fenol livre) e SEC, realizadas para as resinas. Essas análises de controle são rápidas, eficientes e de baixo custo, normalmente utilizadas na indústria de fabricação de resinas fenólicas, indicando com muita confiabilidade as principais características das resinas.

Os cromatogramas das resinas com lignossulfonatos são apresentados nas figuras 3 e 4. O cromatograma da resina sem lignossulfonato (fenólica) é apresentado na Figura 5.

Os cromatogramas mostram algumas similaridades, apresentando apenas diferenças nas intensidades relativas dos picos. A tabela 3 indica os intervalos de eluição, os máximos dos picos e suas respectivas atribuições.

**Figura 3.** Curvas de distribuição de massa molar (SEC) para a resina Rexil III**Figura 4.** Curvas de distribuição de massa molar (SEC) para a resina Rexilex SD**Figura 5.** Curvas de distribuição de massa molar (SEC) para a resina Fenólica

Para Rexil III, observa-se que o pico referente ao fenol é menor que o pico do metilol-fenol e os dois por sua vez são mais intensos que os mesmos picos no cromatograma da resina sem lignossulfonato. Já para Rexilex SD os picos do metilol-fenol e fenol são mais intensos ainda que os mesmos picos no cromatograma da resina sem lignossulfonato. Já foi visto na tabela 2 que o teor de fenol livre de Rexilex SD é alto. O teor de metilol-fenol que também é maior que para Rexil III, pode justificar a maior reatividade de Rexilex SD (observar o valor de tempo de cura).

A velocidade de formação de estruturas tipo difenilmetano é 5 a 10 vezes maior que a formação do metilol-fenol. Em geral, uma segunda adição de formaldeído no anel fenólico não ocorre nas razões molares fenol/formaldeído de 1: (0,70-0,85). As moléculas de novolaca com massa molar entre 500 e 1000 g/mol (5 a 10 anéis fenólicos ligados por pontes metilênicas), são essencialmente lineares devido à menor reatividade de unidades fenólicas que já substituíram duas posições do anel aromático na reação. Em

Tabela 3. Intervalos de eluição para os diferentes grupos de espécies químicas contidos nas resinas.

Resina	Rexil III			Rexilex SD		
	Resina	Metilóis-fenóis	Fenol	Resina	Metilóis-fenóis	Fenol
Intervalo de eluição (min)	21,0 - 26,6	26,6 - 27,7	27,7 - 29,5	16,6 - 26,4	26,4 - 27,8	27,8 - 29,3
Máximo da curva de eluição (min)	25,4	27,0	28,7	25,81	27,0	28,6

polímeros de maior massa molar (acima de 10 anéis fenólicos ligados por pontes metilênicas), têm-se a formação de ramificações. Simulações computacionais revelam que 2 ramificações podem ser formadas para 10 unidades fenólicas e 3 ramificações podem ser formadas para 15 unidades fenólicas^[7].

A razão molar fenol/formaldeído utilizada neste trabalho foi de 1:0,625, empregando o método de adição controlada de formaldeído. Quando se adiciona formaldeído aos poucos, também pode-se obter um polímero com cadeias mais lineares. Em síntese, o fato da reação de condensação ser mais rápida que a reação de adição de formaldeído ao fenol e a deficiência momentânea de formaldeído em estágios mais avançados da condensação, faz com que haja uma predominância da reação de crescimento da cadeia. Esta razão molar (fenol/formaldeído 1:0,625) foi adotada porque os lignossulfonatos participam como “macromônmeros” nesta reação e proporcionam o mesmo grau de condensação que o obtido para a resina que utiliza apenas fenol.

No intuito de obter cadeias com linearidade similar à resina sem lignossulfonato, foi adotada a adição controlada de formaldeído. O lignossulfonato participa de reações de adição de formaldeído ao anel fenólico (nas posições orto desimpedidas –sem metoxilas- e posições meta) e reações de adição de fenol à cadeia lateral. Estes fatos contribuem para uma resina mais ramificada. Controlando o formaldeído, temos a predominância das reações de adição de fenol na cadeia lateral do lignossulfonato e da reação de condensação entre os grupos metilóis-fenóis formados pela reação de adição de formaldeído tanto ao fenol como ao lignossulfonato.

Dependendo do produto desejado pode-se alterar a quantidade dos reagentes e o processo para obter resinas com características finais similares às da resina não modificada, ou manter a formulação e o processo originais de modo a se obter uma resina com propriedades finais diferenciadas.

Keslerek^[16] alterou a formulação e processo na síntese de resinas fenólicas tipo novolaca, utilizando lignina de bagaço de cana-de-açúcar, obtendo assim,

resinas com características finais similares à resina não modificada.

No presente trabalho as quantidades dos reagentes e o processo foram mantidos obtendo-se resinas com propriedades finais diferenciadas (Tabela 1). Para que as características finais das resinas fossem mantidas, o processo deveria ser alterado e as quantidades de formaldeído diminuídas, sendo esta redução mais acentuada para Rexilex SD do que para Rexil III que possui maior teor de açúcares (a presença de açúcares diminui a massa de material reativo – lignina). O mesmo tempo de reação para as resinas com lignossulfonatos resultou num produto com fluidez menor (“flow” mais curto) devido à alta reatividade dos grupos metilóis-fenóis presentes.

A análise do grau de fluidez, nos fornece informações quanto à linearidade da molécula, quanto à reatividade da resina com o agente de entrecruzamento (HMTA) e quanto à presença de compostos de baixa massa molar (por exemplo, fenol e água). O grau de fluidez e o tempo de cura das resinas com lignossulfonatos são menores do que para a resina que utiliza apenas fenol, indicando que a resina Rexilex SD é mais reativa que Rexil III e mais ainda que a fenólica. Isto se deve ao fato da maior quantidade de metilóis-fenóis em Rexilex SD. O grau de fluidez é menor para as resinas com lignossulfonatos que para a resina que utiliza somente fenol, também pelo fato do lignossulfonato, por apresentar a estrutura de um “macromônmero”, aumentar a viscosidade das resinas.

Considerando que a presença de fenol e a possível maior ramificação da cadeia levariam a um maior grau de fluidez, o aumento na reatividade de Rexilex SD foi significativo para diminuir o valor do grau de fluidez. Este fato foi comprovado por SEC que indica a presença de grupos metilóis-fenóis reativos em maior quantidade que a resina fenólica sem lignossulfonato. É conveniente lembrar que o cálculo da massa molar média das resinas estão parcialmente alterados pelo pico dos metilóis-fenóis, pelo fato do mesmo estar sobreposto ao intervalo de eluição da resina.

A polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) de Rexil III é maior do que para a Fenólica, sendo que para Rexilex SD é maior que Rexil III. Isto se deve à polidispersividade crescente das matérias-primas utilizadas: fenol (1,0), Vixil III (3,7) e Vixilex SD (6,6).

Análises Térmicas (TG e DSC)

As curvas termogravimétricas obtidas para os lignossulfonatos e resinas estão mostradas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Observa-se que as curvas são similares para Vixil III e Vixilex SD, até aproximadamente 350°C e desta temperatura até 1000°C a perda de massa para Vixil III é ligeiramente superior a de Vixilex SD. A perda total de massa para Vixil III foi de 75,6% e para Vixilex SD, 71,8%.

O comportamento observado é diferente do obtido por Matuana et al.^[15] em sistemas afins. O autor observou que os lignossulfonatos de amônio são mais estáveis que lignossulfonato de sódio ou cálcio, pois no primeiro são favorecidas a formação de ligações de hidrogênio. A diferença na estabilidade dos lignossulfonatos pode também ser atribuída às diferentes quantidades de açúcares residuais nos lignossulfonatos.

As perdas de massa para as resinas, estão mostradas na Tabela 4.

Observa-se que as três resinas apresentam quase a mesma perda de massa até 150°C. A partir desta temperatura, Rexil III e Rexilex SD começam a apresentar maior perda comparadas à fenólica, que começa a perder massa significativamente apenas a partir de 250°C. A queda entre o intervalo de 200-250°C de Rexilex SD é mais acentuada que Rexil III e mais ainda que a fenólica. Em 400°C as duas resinas com lignossulfonato apresentam a mesma perda de massa, que é maior que a fenólica. Em 600°C, Rexilex SD e a fenólica apresentam a mesma perda de massa, sendo que Rexil III apresenta perda pouco maior que as demais até esta temperatura. Portanto, a

Tabela 4. Perdas de massa das resinas (%)

Temperatura	Fenólica	Rexil III	Rexilex SD
Ambiente até 150°C	2,7	3,7	2,9
150 até 250°C	3,2	10,3	21,0
Acumulado até 400°C	26,0	40,0	40,0
Acumulado até 600°C	53,5	56,6	52,2
Acumulado até 1000°C	61,8	65,4	62,5

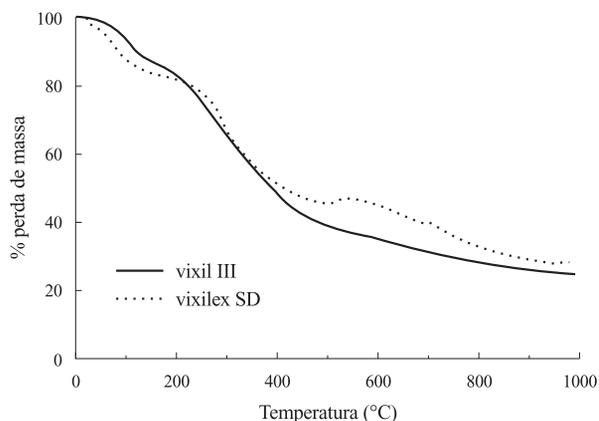


Figura 6. Curvas termogravimétricas dos lignossulfonatos.

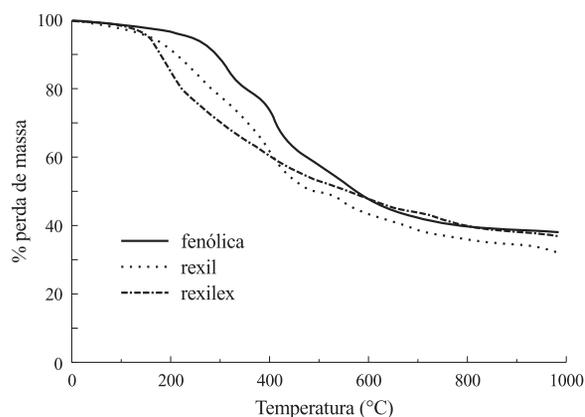


Figura 7. Curvas termogravimétricas das resinas.

partir dos dados da tabela 4 pode-se dizer que, na faixa usual de trabalho das resinas, que não ultrapassa 250°C, as resinas modificadas são menos estáveis à temperatura que a resina fenólica, sendo que até 400°C a resina fenólica ainda é mais estável. A partir de 600°C as perdas de massa das resinas com lignossulfonatos são similares à resina fenólica.

As curvas DSC dos lignossulfonatos e das resinas são mostradas nas figuras 8 e 9, respectivamente.

Observou-se nas curvas DSC que, para a resina fenólica sem lignina foi possível determinar a temperatura de transição vítrea ($T_g=46,6^\circ\text{C}$), porém as resinas Rexil III e Rexilex SD não apresentaram transição no intervalo esperado. Para um polímero amorfo, 4 tipos de movimentos são previstos^[26]: 1-vibração de átomos em torno de uma posição de equilíbrio; 2- movimentação de um pequeno número de átomos ao longo da cadeia principal ou de cadeias laterais; 3- movimentação coordenada de um número médio de átomos, permite que a cadeia se dobre ou desenrole parcialmente e 4- movimento translacional da cadeia como um todo, permitindo o fluxo do polímero. Os movimentos de 1 a 4 aumentam quando aumenta a quantidade de energia tér-

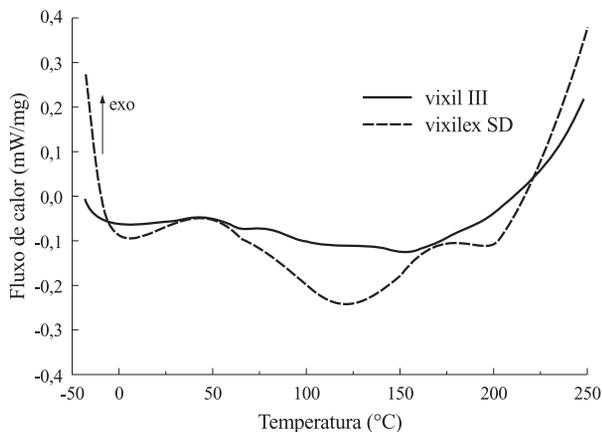


Figura 8. Curvas DSC dos lignossulfonatos.

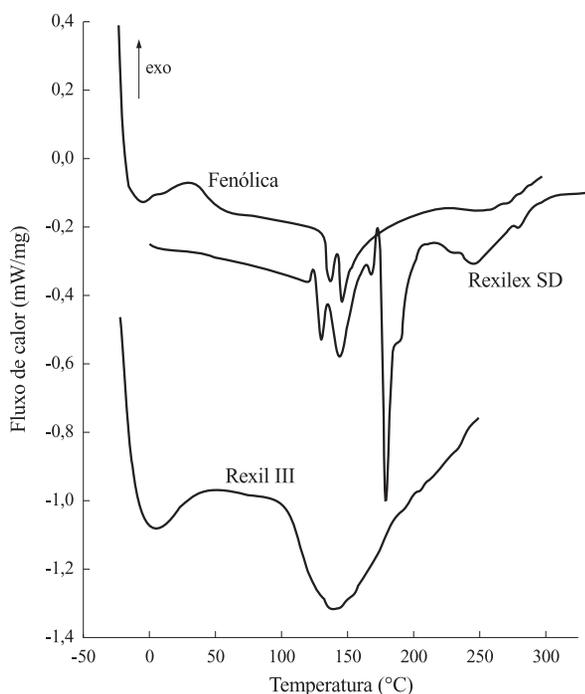


Figura 9. Curvas DSC das resinas.

mica. No estado vítreo, o polímero tem energia para efetuar movimentos tipo 1 e 2. O movimento 3 é o responsável pela transição. A T_g é a temperatura média do intervalo de temperatura em que ocorre a transição. Todo polímero apresenta T_g , relacionada ao movimento 3, determinada pela região amorfa do polímero. Temos também vários tipos de interação entre as moléculas de um polímero. O que chamamos de interação secundária, tipo ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals, dipolos induzidos e permanentes, e até efeito estérico que influem na T_g .

Considerando que os açúcares podem agir como plastificantes, reduzindo as T_g 's das resinas investigadas, poder-se-ia esperar que a T_g da resina Rexilex SD fosse mais alta que a T_g da resina fenólica

sem lignossulfonato, pois apresenta temperatura de amolecimento mais alta (89°C), devido às interações secundárias das hidroxilas presentes. Para Rexil III pode-se prever uma diminuição no valor da T_g devido à presença de açúcares residuais, lembrando que a temperatura de amolecimento de Rexil III (55°C) é menor que para a resina fenólica sem lignossulfonato (79°C). Os fatores básicos na determinação do comportamento do plastificante com um polímero são a estrutura química e a massa molar. A presença dos açúcares pode plastificar Rexil III, isto é, destruir algumas interações intermoleculares.

Conclusões

Os lignossulfonatos empregados apresentam diferentes teores de açúcares residuais e diferentes massas molares. A presença de açúcares residuais no lignossulfonato Vixil III foi observada por SEC. O lignossulfonato Vixilex SD apresentou uma massa molar menor que Vixil III, devido ao tratamento oxidativo para a remoção dos açúcares. Neste tratamento são quebradas ligações químicas, ocasionando a formação de hidroxilas.

A utilização de lignossulfonatos levou à obtenção de resinas fenólicas mais reativas quando comparadas com a resina na qual não se empregou lignossulfonato. A eliminação dos açúcares residuais tornou a resina mais reativa que a preparada com o lignossulfonato que contém açúcar. Este comportamento pode estar associado ao fato do lignossulfonato Vixilex SD estar presente em maior quantidade relativa. O tratamento oxidativo pode levar a uma maior quantidade de hidroxilas nos lignossulfonatos, e a participação mais pronunciada da lignina tanto como nucleófilo quanto como eletrófilo, pois há participação da cadeia lateral, podendo assim, explicar a maior reatividade das resinas contendo lignossulfonatos.

As análises de SEC indicaram que a resina Rexilex SD possui maior quantidade de fenol e metilóis-fenóis que a resina Rexil III. A menor quantidade de fenol e metilóis-fenóis foi encontrada na resina preparada sem o emprego de lignossulfonato. A maior quantidade de fenol e metilóis-fenóis presentes nas resinas preparadas com lignossulfonato confirma a maior reatividade destas.

Mantendo-se o processo utilizado na indústria, foi possível preparar resinas fenólicas utilizando lignossulfonatos como substituinte parcial do fenol,

com reatividade maior e sem comprometer as características finais dos produtos, podendo até melhorá-las. Em função da aplicação, os materiais obtidos podem apresentar vantagens, além da possibilidade de gerar produtos econômica e ecologicamente viáveis.

Agradecimentos

MELBAR Produtos de Lignina Ltda e CRIOS Resinas Sintéticas S.A

Referências Bibliográficas

1. Fengel, D.; Wegener, G. - “*Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*” - Walter de Gruyter, Berlin (1984).
2. Sarkanen, K.V.; Ludwing H. - “*Lignin, Occurrence, Formation, Structures and Reactions*”- John Willey&Sons (1971).
3. Lin, L S. Y. & Dence, C.W. - “*Methods in Lignin Chemistry*”, Springer-Verlag, Berlin (1992);
4. Kopf, P.W. -“*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 11, p. 45 (1988).
5. Assumpção, R.M.V.; Pinho, M.R.R.; Cahen, R.; Philipp, P. - “*Celulose e Papel*”, IPT/Senai, São Paulo, Cap. 6 (1988).
6. “Anuário Brasileiro do Plástico”, Revista Plástico Moderno, Ed. QD Ltda (1996).
7. Knop, A.; Scheib, W.; “*Chemistry and Application of Phenolic Resins*”- Springer-Verlag, Berlin (1979).
8. Pizzi, A. - “*Wood Adhesives - Chemistry and Technology*”, Marcel Dekker, Inc., New York, Cap 5 (1983).
9. Nada, A.M.A.; El-Saied, H.; Ibrahem,A.A.; Yousef, M.A. - J. Appl. Polym. Sci., 33, p 2915 (1987).
10. Allan, G. G. - “*Process for the partial substitution of Ammonium Lignosulfonate for phenol in phenolic-formaldehyde resin adhesives*”- U.S. 4127544, Nov 28 (1978).
11. “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, John Willey & Sons, Inc., Vol 8, p. 829 (1988).
12. Piccolo, R.S.J - “*Síntese e Caracterização de resinas lignina-fenol formaldeído*”. Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos - USP (1993).
13. Benar, P. - “*Ligninas Acetosolv e Formacell de Eucalipto e de Bagaço de Cana: Isolamento, Fracionamento, Caracterização e Uso como Componente de Resinas Fenólicas do Tipo Resol*”- Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1996).
14. Piccolo, R.S.J.; Santos, F.; Frollini, E. - J. Macrom. Sci. - Pure and Applied Chemistry, 34, p. 153 (1997).
15. Matuana, L.M.; Riedel, B.; Barry, A.O.; - Eur. Polym. J., Vol. 29, p. 483 (1993).
16. Keslarek, A - “*Preparação e Caracterização de Resinas Fenólicas (novolacas) a partir de ligninas Organossolve*”- Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos - USP (1995).
17. Santos, F. - “*Utilização de lignossulfonatos na preparação de resinas fenólicas tipo novolaca e pós de moldagem fenólicas*”, dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos - USP (1996).
18. Catálogo Técnico Lignossulfonatos da Melbar Produtos de Lignina Ltda - “*Lignossulfonatos – Guia de Aplicação*” (1994).
19. ASTM D2194 “*Determinação do teor de formol livre em resinas fenólicas*”.
20. ABNT NBR 12164 “*Determinação do grau de fluidez de resinas fenólicas*”.
21. ABNT NBR 12163 “*Determinação do Tempo de cura de resinas fenólicas*”.
22. DIN 5381 “*Determinação da temperatura de amolecimento de resinas fenólicas em pó*”.
23. ASTM D-1312-74 - Method A “*Apparent Free Phenols in Synthetic Phenolic Resins or Solutions Used for Coating Purposes*”.
24. Chen,R.; Wu, G. - J. Pulp and Paper Sci, 16, p. 156 (1990).
25. Martin, R.W.- “*The Chemistry of Phenolic Resins*”, John Willey & Sons Inc., New York (1956).
26. Chow, S.; Steiner, P.R. - J. Appl. Polym. Sci., 23, p.1973 (1979).

Recebido: 19/06/98
Aprovado: 15/01/99