



**TÉCNICO**  
**LISBOA**

## **BIOBLOCKS: Valorização de Resíduos em Biorrefinarias**

**Ana Luísa Rodeia dos Santos Ramos**

**Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em**  
**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

Orientadores: Dr. José Paulo Marcos Sardinha/Prof. João Carlos Moura Bordado

**Júri**

**Presidente: Prof. Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves**

**Vogais: Prof. João Carlos Moura Bordado**

**Dra. Maria Margarida Pires dos Santos Mateus**

**Julho 2015**





## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram e que tornaram possível a realização deste trabalho.

Os meus agradecimentos ao Professor João Bordado e Doutor Paulo Sardinha, por me terem concedido a possibilidade de realizar o estágio no CTN. Agradeço ainda ao Doutor Paulo Sardinha a orientação deste trabalho durante todos estes meses.

Às minhas colegas de laboratório, Marta Salgado, Bruna e Pires e Tânia Pinto, um muito obrigado, por toda a ajuda e disponibilidade. À Marta gostaria ainda de agradecer, por toda a partilha, companheirismo e conselhos em momentos mais difíceis.

À Tânia Martins da Cork Supply, pela ajuda nos testes de torção realizados.

Gostaria por último de agradecer ao Professor Sebastião Alves, pelos seus conselhos, paciência e disponibilidade em me ajudar a concluir esta etapa.

## Resumo

A lenhina é um polímero, presente na madeira, que se pode obter como sub-produto do processo Kraft de produção de pasta e papel e tem sido objeto de estudo para várias aplicações, nomeadamente o fabrico de adesivos de poliuretano.

Neste contexto foi realizado um trabalho de investigação para estudar a aplicação da lenhina como adesivo. O trabalho consistiu em duas fases: desenvolver adesivos de poliuretano para aplicação em aglomerados de cortiça, e fabrico de rolhas de aglomerados de cortiça com os respetivos adesivos.

Para desenvolver os adesivos em primeiro lugar foi necessário extrair e purificar a lenhina kraft do licor negro. O método utilizado foi a precipitação da lenhina com uma solução aquosa de ácido sulfúrico 20% (v/v) até pH 2, seguindo-se a liofilização das amostras, extração Soxhlet com n-pentano, lavagem e secagem.

Na formulação dos adesivos foram utilizados vários componentes: lenhina (fonte de grupos -OH), Metileno Difenil Diisocianato Polimérico (fonte de grupos NCO), 1,4-biciclo [2,2,2] octano 97% (catalisador) e Tetrahidrofurano (solvente).

Estudou-se a influência do rácio [OH]:[NCO] na síntese do uretano, com ausência e presença de catalisador. Os rácios testados foram: 1:3, 1:5, 1:9, 1:12, 1:14.

Realizaram-se medições de viscosidade de adesivos com diferentes concentrações em lenhina dissolvida em pMDI, 5%, 10%, 15%, 20% e 25% (m/v) ao longo do tempo, com intuito de estudar a cinética da reação de polimerização.

No que diz respeito ao fabrico de rolhas, foram fabricadas adesivos com lenhina e pMDI, com e sem catalisador, e outras com substituição parcial de lenhina por polietilenoglicol a 0,5%, 1% e 3% (m/m). De seguida para incorporar uma maior quantidade de lenhina, produto que se pretende valorizar, recorreu-se a um solvente, neste caso tetrahidrofurano.

As rolhas foram avaliadas quanto à sua qualidade, através de testes visuais, de fervura e de torção. Relativamente aos testes de torção, os parâmetros que foram estudados foram: a força máxima e o ângulo de torção. Os Testes de Torção não são muito conclusivos no que se refere à capacidade adesiva da lenhina para aplicação em rolhas de cortiça.

**Palavras Chave:** Lenhina, Biorrefinarias, Adesivos Poliuretanos, Aglomerados de Cortiça, Rolhas.

# Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Palavras-Chave.....	iii
Índice.....	iv
Índice de Figuras.....	vii
Índice de Tabelas.....	viii
Lista de Símbolos.....	xi
<b>CAPÍTULO I: Introdução.....</b>	<b>1</b>
1. Objectivo da Tese.....	2
2. Enquadramento da Tese.....	2
2.1. Biorrefinaria.....	3
2.1.1. Matérias-primas.....	4
2.1.2. Processos Tecnológicos em Biorrefinarias.....	4
2.1.2.1. Processos Termoquímicos.....	4
2.1.2.2. Processos Bioquímicos.....	5
2.1.2.3. Processos Mecânicos.....	5
2.1.2.4. Processos Químicos.....	5
2.1.3. Oportunidades das Biorrefinarias Integradas.....	5
3. A Lenhina.....	6
3.1 História da Lenhina.....	6
3.2. Química da Lenhina: Origem e Estrutura.....	7
3.3. Propriedades Físicas.....	9
3.4. Propriedades Físico-químicas da Lenhina.....	10
3.5. Lenhinas Industriais obtidas em Biorrefinarias.....	10
3.5.1. Processos Alcalinos.....	10
3.5.1.1. Lenhinas Soda.....	10
3.5.1.2. Lenhinas <i>Kraft</i> .....	11
3.5.2. Processos Ácidos.....	11
3.5.2.1. Lenhinas Sulfito.....	11
3.5.2.2. Lenhinas Bissulfito.....	11
3.5.3. Lenhinas <i>Organosolv</i> .....	11
3.5.4. Lenhina de explosão com vapor.....	12
3.5.5. Comparação das lenhinas Industriais com maior relevância.....	12
3.6. Lenhinas obtidas por extração em Laboratório.....	12
3.7. Usos e Aplicações das Lenhinas.....	14
4. Cortiça.....	14
4.1 Composição Química da Cortiça.....	15
4.2 Características da Cortiça.....	16
4.3. Fileira da Cortiça e suas Etapas.....	16
4.3.1. Granulação.....	16
4.3.2. Aglomeração.....	16
4.4. Aglomerados de Cortiça.....	17
4.4.1 Aglomerado Puro ou Negro.....	17
4.4.2 Aglomerado Composto.....	17
4.5 Produtos e Aplicações da Cortiça.....	17
4.5.1 Produtos de Cortiça Natural.....	17
4.5.2 Produtos de Cortiça Granulada.....	18
4.5.2.1 Produtos de Aglomerado Puro.....	18

4.5.2.2 Produtos de Aglomerados Composto.....	19
5. Adesivos para Madeira.....	21
5.1. Enquadramento Histórico.....	21
5.2 Componentes de um Adesivo.....	22
5.3 Tipos de Adesivos.....	23
5.4 Adesivos comerciais mais utilizados.....	24
5.4.1 Adesivos à base de poliésteres.....	24
5.4.2 Adesivos de viniléster.....	24
5.4.3 Adesivos epoxídicas.....	24
5.4.4 Adesivos de fenol-formaldeído.....	25
5.4.5. Adesivos de resorcinol-formaldeído e fenol-resorcinol-formaldeído.....	25
5.4.6. Adesivos de poliuretanos.....	25
5.5. Propriedades dos adesivos.....	26
6. Poliuretanos.....	26
6.1. Formação dos Poliuretanos.....	27
6.2. Composição dos adesivos de Poliuretanos.....	28
6.2.1 Isocianatos.....	28
6.2.1.1 Reações dos agrupamentos isocianato.....	29
7. A Lenhina como Adesivo.....	31
<b>CAPITULO II: Matérias e Métodos.....</b>	<b>33</b>
1. Matérias-Primas.....	34
2. Métodos.....	35
2.1. Extração e Purificação da Lenhina.....	35
2.2 Preparação dos Adesivos.....	36
2.2.1 Reação de Polimerização.....	36
2.2.2 Ensaio de Viscosidade de adesivos.....	37
2.2.3 Fabrico de Rolhas.....	39
2.2.4. Avaliação da Qualidade das Rolhas.....	40
2.2.4.1. Visual.....	40
2.2.4.2. Ensaio de Fervura.....	40
2.2.4.3. Ensaio de Torsão.....	42
<b>CAPITULO III: Resultados Experimentais e Discussão.....</b>	<b>44</b>
1. Extração e Purificação da Lenhina.....	45
2. Adesivos.....	46
2.1. Preparação dos Adesivos.....	46
2.2 Ensaio da Viscosidade.....	48
2.3 Fabrico de Rolhas.....	55
2.3.1 Rolhas Sem Solvente.....	55
2.3.1.1 Rolhas Padrão.....	55
2.3.1.2 Rolhas sem Catalisador.....	55
2.3.1.3 Rolhas com catalisador.....	56
2.3.1.4 Rolhas com substituição da lenhina por um diól.....	56
2.3.2 Rolhas com Solvente.....	57
2.4 Testes Visuais e Fervura.....	57
2.5 Testes de Torção.....	57
<b>CAPITULO IV: Conclusões.....</b>	<b>65</b>
1. Conclusões.....	65
<b>ANEXOS.....</b>	<b>68</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>81</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1-</b> Esquema proposto para a valorização da lenhina kraft .....	3
<b>Figura 2-</b> Estrutura do material lenhocelulósico.....	4
<b>Figura 3-</b> Monómeros e Polímeros Naturais derivados de fontes renováveis.....	6
<b>Figura 4-</b> Os três precursores da lenhina e as suas estruturas correspondentes no polímero.....	7
<b>Figura 5-</b> Principais ligações de um lenhina softwood.....	8
<b>Figura 6-</b> Aplicação do aglomerado puro.....	19
<b>Figura 7-</b> <b>A:</b> Rolha Técnica com 1 disco em cada topo; <b>B:</b> Rolha Técnica com 2 discos em cada topo; <b>C:</b> Rolha Técnica com 2 disco num topo.....	19
<b>Figura 8-</b> Rolhas de cortiça com cápsula.....	19
<b>Figura 9-</b> Rolhas de champanhe.....	20
<b>Figura 10-</b> Rolhas colmatada.....	20
<b>Figura 11-</b> Rolhas aglomerada.....	20
<b>Figura 12-</b> Ligação uretano.....	27
<b>Figura 13-</b> Reação química de formação de um uretano.....	27
<b>Figura 14-</b> <b>A:</b> Poliuretano de cadeia linear ; <b>B:</b> Poliuretano tridimensional.....	28
<b>Figura 15-</b> Estruturas de ressonância do grupo isocianato.....	28
<b>Figura 16-</b> Reação de formação de um uretano.....	29
<b>Figura 17-</b> Reação de formação de uma ureia.....	29
<b>Figura 18-</b> Reação secundário de um isocianato com água.....	30
<b>Figura 19-</b> Reações de formação de Alfanato e Biureto.....	30
<b>Figura 20-</b> Reações de condensação dos isocianatos.....	31
<b>Figura 21-</b> Esquema de montagem da filtração.....	35
<b>Figura 22-</b> Montagem Soxhlet.....	36
<b>Figura 23-</b> Foto do viscosímetro usado para as medições de viscosidade dos adesivos.....	38
<b>Figura 24-</b> Foto do padrão de viscosidade utilizado na calibração do aparelho.....	38
<b>Figura 25-</b> Conjunto de peças correspondentes ao molde e prensa.....	39
<b>Figura 26-</b> Ensaio de fervura da rolha.....	41
<b>Figura 27-</b> <b>A:</b> Equipamento utilizado para os testes de torção; <b>B:</b> Peça do equipamento para encaixe do corpo a testar.....	42
<b>Figura 28-</b> Craveira Digital Digimatic.....	42
<b>Figura 29-</b> Relação momento torção em função do ângulo de torção.....	43
<b>Figura 30-</b> Lenhina <i>kraft</i> extraída e purificada em laboratório.....	45
<b>Figura 31-</b> Efeito da razão $[NCO]/[OH]$ no peso molecular médio de poliuretanos.....	47
<b>Figura 32-</b> Variação da viscosidade em relação a massa molecular.....	47
<b>Figura 33-</b> Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 1.....	49
<b>Figura 34-</b> Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 2.....	49
<b>Figura 35-</b> -Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 3.....	50
<b>Figura 36-</b> Representação Gráfica da viscosidade média para diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 1 no 2ºensaio.....	51
<b>Figura 37-</b> Representação Gráfica da viscosidade média para diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 2º ensaio.....	51
<b>Figura 38-</b> Representação gráfica da viscosidade em função do tempo para o 1º e último dia, para as diferentes concentrações de lenhina.....	52
<b>Figura 39-</b> Força Máxima em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas sem catalisador.....	57



<b>Figura 40-</b> Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas sem catalisador.....	57
<b>Figura 41-</b> Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com catalisador.....	58
<b>Figura 42-</b> Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas sem catalisador.....	58
<b>Figura 43-</b> Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 0,5% de PEG.....	59
<b>Figura 44-</b> Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 0,5% de PEG.....	59
<b>Figura 45-</b> Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 1% de PEG.....	60
<b>Figura 46-</b> Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 1% de PEG.....	60
<b>Figura 47-</b> Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 3% de PEG.....	61
<b>Figura 48-</b> Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 3% de PEG.....	61

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1-</b> Propriedades Físico-Químicas da Lenhina.....	10
<b>Tabela 2-</b> Propriedades químicas das lenhinas industriais.....	12
<b>Tabela 3-</b> Análise Elementar do licor negro.....	34
<b>Tabela 4-</b> Rácios NCO:OH.....	37
<b>Tabela 5-</b> Concentrações das soluções concentradas de lenhina em pMDI.....	37
<b>Tabela 6-</b> Registo dos rácios OH:NCO, condições e observações experimentais.....	46
<b>Tabela 7-</b> Registo de valores usados na preparação de diferentes soluções concentradas de lenhina.....	48
<b>Tabela 8-</b> Registo de valores usados na preparação e massa de sólidos das diferentes soluções concentradas de lenhina.....	50
<b>Tabela 9-</b> Rolhas Padrão.....	53
<b>Tabela 10-</b> Rolhas sem catalisador.....	53
<b>Tabela 11-</b> Rolhas com catalisador.....	54
<b>Tabela 12-</b> Rolhas com PEG.....	54
<b>Tabela 13-</b> Rolhas com solvente.....	55
<b>Tabela 14-</b> Resultados obtidos nos Testes de Torção.....	56
<b>Tabela 15-</b> Concentração % (m/m) dos rácios testados.....	57
<b>Tabela 16-</b> Rolhas aprovadas para comercialização.....	62
<b>Tabela 17-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	66
<b>Tabela 18-</b> Viscosidade médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	66
<b>Tabela 19-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	66
<b>Tabela 20-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	67
<b>Tabela 21-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	67
<b>Tabela 22-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	67
<b>Tabela 23-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	67
<b>Tabela 24-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	68
<b>Tabela 25-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	68
<b>Tabela 26-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	68
<b>Tabela 27-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	69
<b>Tabela 28-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	69
<b>Tabela 29-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	69
<b>Tabela 30-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	69
<b>Tabela 31-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	70

<b>Tabela 32-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	70
<b>Tabela 33-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	70
<b>Tabela 34-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	71
<b>Tabela 35-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	71
<b>Tabela 36-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	71
<b>Tabela 37-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	71
<b>Tabela 38-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	72
<b>Tabela 39-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	72
<b>Tabela 40-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	72
<b>Tabela 41-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	73
<b>Tabela 42-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	73
<b>Tabela 43-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	73
<b>Tabela 44-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	74
<b>Tabela 45-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	74
<b>Tabela 46-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	74
<b>Tabela 47-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	75
<b>Tabela 48-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	75
<b>Tabela 49-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	75
<b>Tabela 50-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	75
<b>Tabela 51-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	76
<b>Tabela 52-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	76
<b>Tabela 53-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	76
<b>Tabela 54-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	76
<b>Tabela 55-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	77
<b>Tabela 56-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	77

<b>Tabela 57-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	77
<b>Tabela 58-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	77
<b>Tabela 59-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	78
<b>Tabela 60-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	78
<b>Tabela 61-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	78
<b>Tabela 62-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	79
<b>Tabela 63-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	79
<b>Tabela 64-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	79
<b>Tabela 65-</b> Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.....	79
<b>Tabela 66-</b> Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.....	80

## Lista de Símbolos

- **CO**- Monóxido de Carbono
- **CO<sub>2</sub>**- Dióxido de Carbono
- **DABCO**-1,4-biciclo [2,2,2] octano
- **DMSO**- Dimetilsulfóxido
- **H<sub>2</sub>**- Hidrogénio
- **HS**- Sulfanilo
- **HSO<sub>3</sub>**- Bissulfito
- **OCH<sub>3</sub>**- Grupo Metoxilo
- **PEG**-Polietilenoglicol
- **PHA**-Poliidrixialcanoato
- **PLA**-Bió-poliéster
- **pMDI**-Metileno Difenil Diisocianato Polimérico
- **PU**- Poliuretano
- **T<sub>d</sub>**- Temperatura de decomposição
- **T<sub>g</sub>**- Temperatura de transição vítrea
- **THF**-Tetrahidrofurano



# Capítulo I

## Introdução

## 1. Objectivo da Tese

O objectivo desta tese é valorizar o licor negro do processo Kraft, extraindo a lenhina presente. Para tal procedeu-se ao estudo da utilização deste sub-produto como matéria-prima para a formulação de um adesivo para posterior aplicação em granulado de cortiça, com intuito de fabricar rolhas comerciais. Este trabalho visa a valorização da lenhina a partir do licor negro, de acordo com o conceito de Biorrefinaria Integrada.

## 2. Enquadramento da Tese

Uma das principais prioridades do século XXI é a redução da dependência dos combustíveis fósseis, como é o caso do petróleo, gás natural ou o carvão, por matéria-prima renovável. Deste modo pode-se reduzir as emissões gasosas responsáveis pelas alterações climáticas e permitir um desenvolvimento sócio económico sustentável. Há evidências científicas claras de que as emissões de gases de efeito de estufa como o dióxido de carbono, metano e óxidos de azoto decorrem da queima de combustíveis fósseis e as mudanças no modo como dispomos dos recursos naturais está a afetar o planeta Terra (Luong ND. , et al 2012). Por outro lado a escassez do petróleo fortalece o interesse por alternativas e tecnologias que visam a produção sustentável de energia e geração de combustíveis a partir de fontes renováveis.

A maior parte dos produtos químicos são produzidos utilizando matérias-primas dependentes da refinaria do petróleo e sendo que 4% do petróleo mundial é utilizado para a produção de químicos e plásticos (Cherubini, 2010).

A fim de simultaneamente reduzir a dependência do petróleo e mitigar as alterações climáticas, é necessário cadeias produtivas alternativas.

Torna-se cada vez mais claro a nível mundial que matérias-primas de origem vegetal, como a biomassa têm um potencial enorme para substituir uma grande parte dos recursos fósseis, e que permite a produção de *bioenergia*, *biocombustíveis* e *bioquímicos*. Termos como bioprodutos, bioenergia, bioeconomia estão a ser cada vez mais utilizados por toda a comunidade científica e política, confirmando a crescente preocupação, no crescimento sustentável, indústrias com zero resíduos e processos ecológicos (Biomass R&D Technical Advisory Committee, 2006) (European Parliament Council, 2002) (Ree R.V. and Annevelink E., 2007).

Este crescente interesse sobre a química verde e sustentável têm contribuído para a chamada de atenção para biomassa, especificamente sobre a matéria-prima lenhocelulósica como sendo um recurso promissor e renovável para produtos químicos, que não competem com as indústrias alimentares como é o caso, por exemplo, do amido ou do óleo vegetal. A biomassa lenhocelulósica é composta principalmente por celulose e hemicelulose, e polímeros aromáticos como lenhina e taninos.

A Lenhina é uma das substâncias aromáticas mais abundantes na biosfera, e que se pode obter a partir da biomassa. A principal fonte de lenhina é a indústria da pasta e do papel, onde hoje em dia o processo Kraft prevalece com cerca de 80% da produção mundial de pasta química (Saake e Lehnen, 2004). O licor negro, subproduto deste processo, contém, tipicamente, 30-34% de lenhina. Num processo convencional, este é queimado para fornecer energia para a operação da fábrica, e para recuperar os produtos químicos de cozimento (Wallberg et al., 2005). Hoje em dia, esta forma destrutiva para tratar a grande quantidade de licor negro gerado não é mais considerada uma solução satisfatória. Além disso, vale a pena ressaltar que, devido à integração energética complexa do processo Kraft, uma expansão na produção de pasta implica uma reformulação nos queimadores e também um aumento da capacidade da caldeira de recuperação.

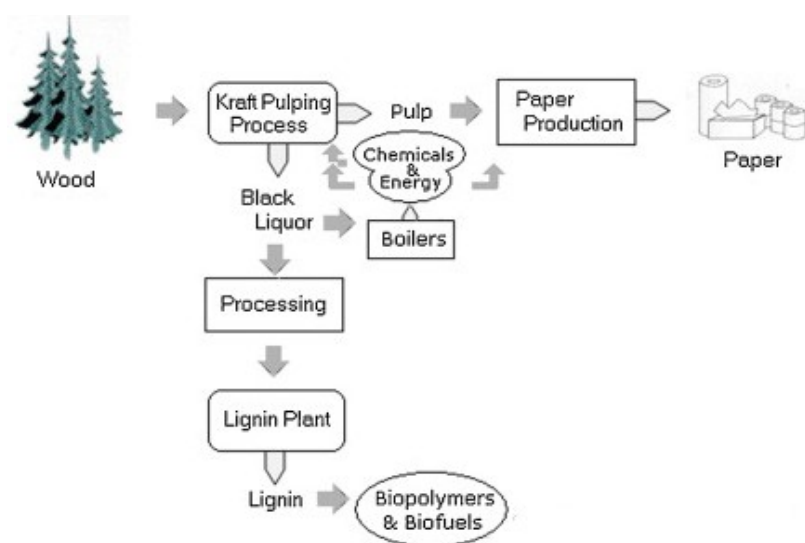
O interesse pela química da lenhina não é recente. A melhoria das tecnologias associadas ao fabrico de papel, processamento de madeira e têxteis contribuiu para o desenvolvimento de



técnicas de extração que permitem a utilização destes polímeros (Gandini & Belgacem, 2003) que podem ser integrados em biorrefinarias (Taylor G,2008) (Pickett J. ,2008) para produzir uma grande variedade de produtos, como novos materiais, energia, produtos químicos e combustível.

Biorrefinarias são estruturas que integram processos e tecnologias para uma conversão eficiente da biomassa em produtos tais como produtos químicos, combustíveis e energia (Kamm et al., 2006 e Ree e Annevelink, 2007). Assim, não há dúvida sobre o impacto que as biorrefinarias podem trazer para as nossas vidas num futuro próximo. No entanto, ainda existem incertezas e dificuldades técnicas que precisam ser superadas, para serem mais competitivas e alternativas às indústrias de recursos petroquímicos.

Na figura 1, apresenta-se um fluxo do processo proposto. Uma parte da corrente de sub-produto, licor negro, é processada para extrair a lenhina, e a outra segue para queima para produção de energia. Esta extração pode ser feita pelo método de acidificação/precipitação seguida de separação tradicional ou por métodos alternativos, tais como os desenvolvidos pelo grupo sueco e conhecido como *LignoBoost* (Ohman et ai., 2006) .

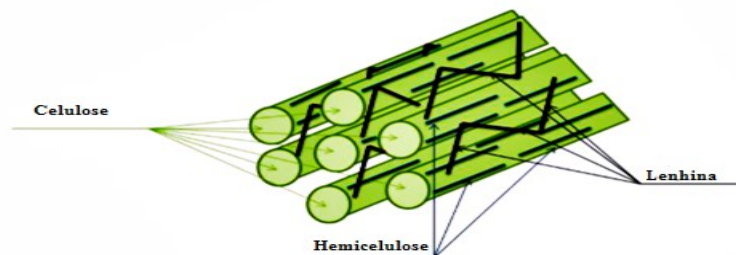


**Figura 1-** Esquema proposto para a valorização da lenhina kraft (FONTE: adaptado Borges Silva E.A et al, 2009)

## 2.1. Biorrefinaria

Este conceito derivou das tradicionais refinarias de petróleo, e define-se como sendo um complexo que integra várias unidades transformadoras de biomassa por via química ou biológica para a obtenção de diferentes produtos, que incluem químicos, combustíveis ou materiais (Clark, J. H., R. Luque and A. S. Matharu 2012) . A biomassa vegetal permite criar alternativa às tradicionais refinarias, permitirem processos sustentáveis, como o caso dos resíduos ou subprodutos industriais resultantes do processamento de biomassa lenhocelulósica (Fernandes, D. L. A., 2011). No entanto, para serem economicamente viáveis, as futuras biorrefinarias devem separar eficientemente os constituintes de biomassa vegetal vascular, a celulose, a hemicelulose e a lenhina (figura 2), da mesma forma que as refinarias de petróleo separam as suas frações. O passo limitante na exploração industrial da biomassa vegetal é a grande resistência da lenhina à despolimerização biológica e química. A resistência da lenhina à degradação resulta da sua composição e estrutura heterogêneas, as características que fazem com que este polímero, desempenhe eficientemente a sua função fisiológica – dar às plantas rigidez, impermeabilidade e proteção contra ataques biológicos e

mecânicos, isto é proteger fisicamente a celulose e a hemicelulose da hidrólise enzimática.



**Figura 2-** Estrutura do material lenhocelulósico

### **2.1.1. Biomassa**

A biomassa é sintetizada através da fotossíntese, converte dióxido de carbono atmosférico e água em açúcares. As plantas utilizam o açúcar para sintetizar os materiais complexos que são genericamente chamados de biomassa. Uma etapa importante no sistema da biorrefinaria é o fornecimento de uma matéria-prima renovável, consistente e regular. A Biomassa matéria rica em carbono é abastecida às biorrefinarias por quatro sectores: Agricultura, Floresta, Indústrias e Aquacultura (Cherubini F. 2010).

### **2.1.2. Processos Tecnológicos em Biorrefinarias**

O objetivo do processo tecnológico numa biorrefinaria é despolimerizar e desoxigenar os componentes de biomassa, a fim de converter matéria-prima de biomassa em produtos de valor. Numa abordagem de biorrefinação vários processos tecnológicos devem ser conjuntamente aplicados. Estes processos podem ser divididos em quatro grupos principais: termoquímicos, bioquímica, mecânicos e químicos.

#### **2.1.2.1. Processos Termoquímicos**

Existem vários processos termoquímicos para a conversão de biomassa, em energia e produtos químicos. Historicamente, a principal forma de aproveitar a biomassa é pela queima da biomassa a altas temperaturas, para gerar calor e energia elétrica, fenómeno denominado por combustão direta. Este processo apresenta uma baixa eficiência, já que é praticamente impossível a combustão completa, tornando-se assim num processo obsoleto.

A gaseificação consiste em manter a biomassa a uma temperatura elevada ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ), com baixos níveis de oxigénio. Deste modo dá-se a produção de gás de síntese, uma mistura de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  (Paisley et al, 1998) (Spath PL. 2003). Gás de síntese pode ser utilizado diretamente como biocombustível ou como intermediário químico, para produção de combustíveis ou produtos químicos. A pirólise utiliza temperaturas intermédias ( $300\text{-}600^{\circ}\text{C}$ ) com ausência de oxigénio de modo a dar-se a conversão de biomassa num bio-óleo, óleo pirolítico, carvão sólido e gases leves que se assemelham ao gás de síntese (Bridgwater AV., 2000)(Guo Y. Et al,2001).

A Liquefação é um processo que ocorre na presença de solvente orgânico a temperaturas moderadamente altas ( $250\text{ a }550^{\circ}\text{C}$ ) e pressões de 50 a 250 bar. O bio-óleo produzido pela liquefação é insolúvel em água, dado a sua característica não-polar, e quando comparado com o óleo obtido na pirólise, possui um menor conteúdo de oxigénio e portanto um maior conteúdo

energético.

### 2.1.2.2. Processos Bioquímicos

Os processos bioquímicos ocorrem a temperaturas mais baixas que os processos termoquímicos, e têm velocidades de reação mais baixas. Os processos bioquímicos mais comuns são a fermentação e a digestão anaeróbia. A fermentação utiliza microrganismos e ou enzimas para converter um substrato fermentável num produto recuperável, geralmente álcoois ou ácidos orgânicos. A digestão anaeróbica envolve a degradação por via bacteriana, com ausência de oxigénio e de material orgânico biodegradável. Esta degradação ocorre a temperaturas compreendidas entre 30-65°C. O principal produto final destes processos é o biogás (uma mistura de gás feito de metano, CO<sub>2</sub> e outras impurezas), que pode ir até > 97% de teor de metano é usado como um substituto de gás natural (Romano RT et al 2005).

### 2.1.2.3. Processos Mecânicos

Processos mecânicos são processos que não alteram o estado ou a composição da biomassa, mas atuam na redução de tamanho e separação de componentes de matéria-prima. Na linha de produção de uma biorrefinaria este tipo de processo é geralmente aplicado em primeiro lugar, porque a biomassa para ser utilizada requer redução do material, dentro de determinadas especificações. Os processos mecânicos alteram significativamente o tamanho das partículas, forma e densidade da biomassa. Os processos de separação envolvem diferenciação dos componentes da matéria-prima, enquanto que com métodos de extração os compostos de valor acrescentado são extraídos e concentrados a partir de uma matéria não homogénea (Huang H. J. et al, 2008). Métodos de pré-tratamento lenhocelulósicos (como por exemplo, a separação da biomassa lenhocelulósica em celulose, hemicelulose e lenhina) inserem-se nesta categoria (Dale B. E. et al, 2006).

### 2.1.2.4. Processos Químicos

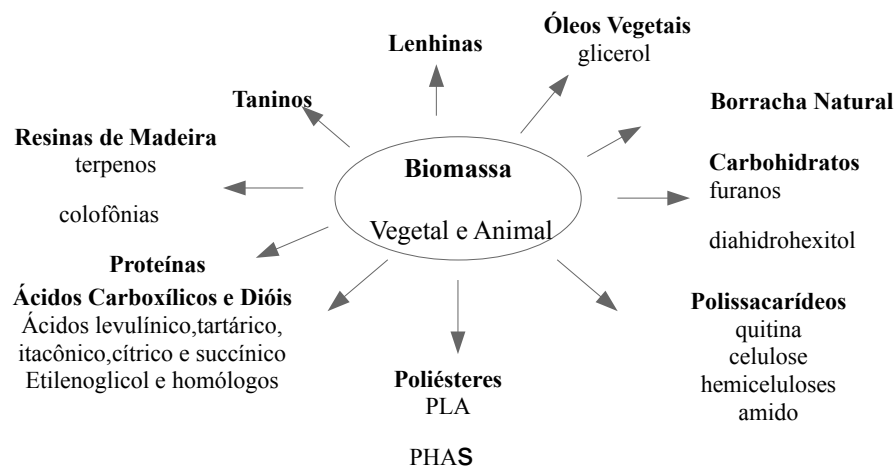
Processos químicos são os processos que efetuam uma mudança na estrutura química da molécula por meio de reação com outras substâncias. Os processos químicos mais comuns na conversão de biomassa são a hidrólise e transesterificação.

A hidrólise utiliza ácidos, bases ou enzimas para despolimerizar polissacarídeos e proteínas nas suas unidades estruturais (Dale B. E. et al, 2006).

## 2.1.3. Oportunidades das Biorrefinarias Integradas

A biorrefinaria actual reúne diferentes processos de conversão de biomassa, em cadeia de modo que o produto de um processo se torne a matéria-prima do seguinte, retirando de uma matéria-prima todos os produtos de valor acrescentado viáveis. Um dos maiores desafios atuais da biorrefinaria é desenvolver metodologias que visam a desconstrução, e a utilização subsequente dos monómeros que constituem o *biopolímero* lenhina. É impossível dissociar a biorrefinaria dos *biopolímeros*, uma vez que estes são os constituintes das matérias-primas disponíveis e, nalguns casos são o próprio produto de valor acrescentado a extrair. Na figura 3 apresentam-se alguns monómeros e polímeros, que podem ser utilizados para produzir materiais com propriedades

comparáveis a materiais derivados de fontes fósseis.



**Figura 3-** Monómeros e Polímeros Naturais derivados de fontes de biomassa vegetal e/ou animal.

### 3. A Lenhina

#### 3.1. História da Lenhina

A Lenhina foi descoberta em 1838 pelo químico francês Anselme Payen, no entanto só veio a ser conhecida como tal em 1866 por Schulze (Ghaffar and Fan, 2014). Payen numa das suas experiências, após tratamento da madeira com ácido nítrico e soda cáustica, obteve dois produtos diferentes, ao primeiro atribuiu o nome de celulose e ao segundo material com maior teor de carbono, definiu o como sendo um material incrustaste em que a fibra de celulose estava embebida (Marton J., 1966). A "Teoria da incrustação" de Payen (Phillips M., 1934) marca o início da história da lenhina, palavra que deriva do latim *lignum*, que significa madeira (Sarkansen K.V. and Ludwig C.H., 1971).

A natureza da Lenhina e a sua estrutura química era muito incerta à data, no entanto a sua natureza aromática foi destacada por Bente, e em 1890 Benedikt e Bamberger descobriram que ao contrário da celulose a lenhina continha grupos metoxilo ( $R-OCH_3$ ) (Benedikt R. and Bamberger M., 1890). No entanto foi Peter Klason que mais contribuiu para o interesse na química deste composto, ao postular que a lenhina era composta por *álcool coniferílico* (Adler E. 1977). Freudenberg definiu a como sendo um material amorfo e aparentemente não ordenado, composta por unidades estruturais de fenilpropano interligadas entre si. Sugeriu também com base em resultados experimentais que os principais ligações seriam carbono-carbono e ligações éter (Chakar F.S., 2004) (Freudenberg K., 1959).

Adler em 1961, propôs a primeira fórmula química da lenhina, contendo 12 unidades de ácido fenilpropanóico ligados por ligações CC e CO, enquanto Freudenberg em 1965 estabeleceu uma estrutura mais complexa para a lenhina *softwood*, baseado em 18 unidades de *ácido fenilpropanóico* (Freudenberg K., 1965).

### 3.2. Química da Lenhina: Origem e Estrutura

A Lenhina é um polímero natural constituído por derivados propano fenólicos.

A definição deste composto foi sempre muito difícil, ao contrário de outros polímeros naturais existentes, como a celulose e a proteína. Este facto deve-se ao difícil isolamento, análise da sua composição e caracterização da sua estrutura. A Lenhina nunca foi reconhecida como um composto pertencente à classe dos polímeros fenólicos naturais, porque possui diferentes composições estruturais e ligações. O problema da falta de precisão na definição da lenhina está associada à sua natureza, uma vez que não há uma regularidade clara na repetição das suas unidades estruturais.

A composição e estrutura da lenhina é muito dependente da sua origem. Com base na primeira estrutura completa de lenhina proposta por Adler em 1977 (Adler E. 1977), a lenhina é reconhecida como sendo um polímero altamente ramificado com uma variedade de grupos funcionais: hidróxilos (-OH), carboxílicos (-COOH), carbonilo (R-CO-R) e metoxilo (-OCH<sub>3</sub>).

A Lenhina produz-se através de uma polimerização desidrogenativa que se inicia na presença de três precursores e de uma enzima, processo este designado por lenhificação. Estes precursores são o álcool *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico, que se designam por *monolignóis* (figura 4) (Dorrestijn E, et al 2000). Estes monómeros são constituídos por um anel fenólico ligado a uma cadeia de três carbonos que possui um grupo hidróxilo no carbono terminal. O que distingue estes três monómeros é a ausência do substituinte metoxilo - álcool *p*-coumarílico, presença do substituinte metoxilo - álcool coniferílico, e existência de dois grupos metoxilo - álcool sinapílico. Estas originam unidades de fenilpropano do tipo *p*-hidroxifenilo, guaiacilo e siringilo respetivamente quando incorporados em macromoléculas de lenhina (Figura 4) (Sarkanen & Ludwig, 1971) (Chowdhury, 2014) (Kim *et al.*, 2014).

A biossíntese dos monolignóis ocorre no citoplasma, envolvendo uma série de enzimas para a sua formação.

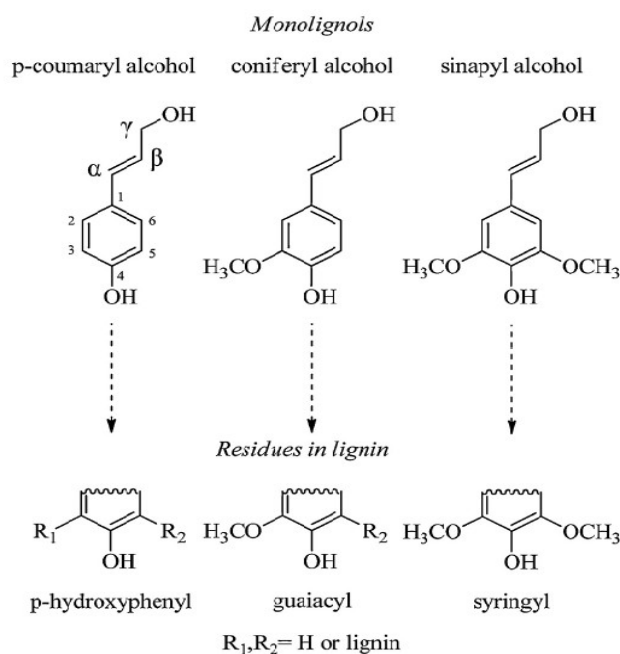
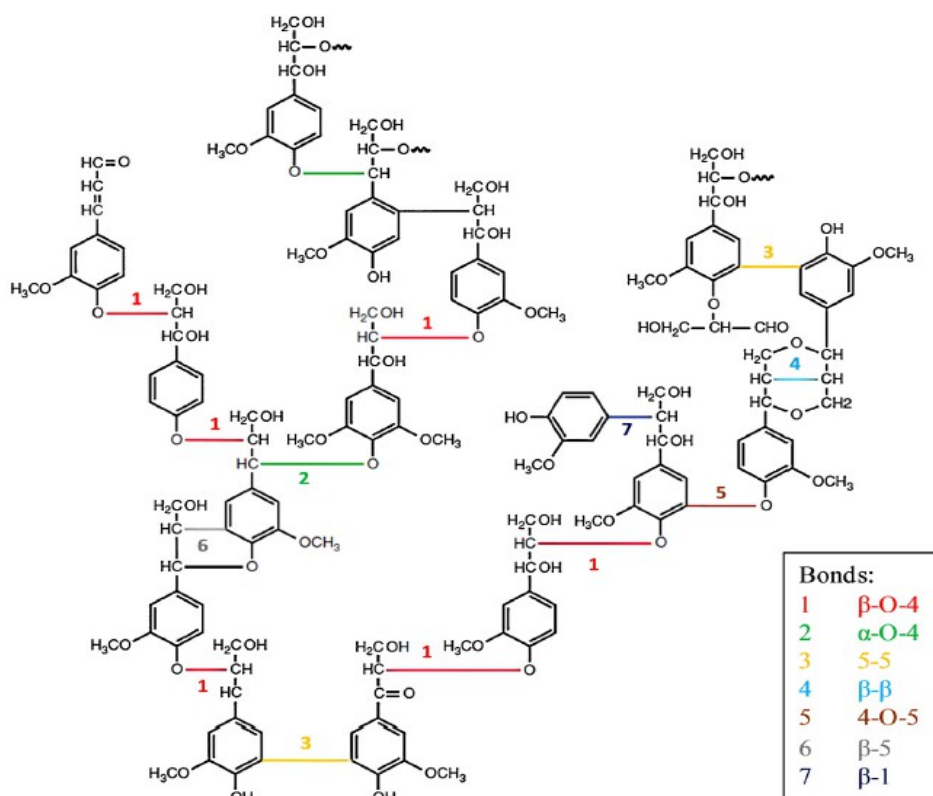


Figura 4- Os três precursores da lenhina e as suas estruturas correspondentes no polímero (fonte: Laurichesse S., 2014)

Durante o processo lenhificação biológica, os *monolignóis* são ligados entre si por via de reações de acoplamento de radicais, para formar uma estrutura molecular tridimensional complexa que contém uma grande variedade de ligações, cerca de 50% ligações éter  $\beta$ -O-4 (Freudenberg K, Nash AC, 1968) (Dorrestijn E., *et al* 2003) (Ralph J. *et al*, 2004). As principais ligações características estão representadas na (figura 5) para uma lenhina *softwood*. As ligações éter permitem uma estrutura da lenhina mais “aberta”, enquanto que as ligações carbono-carbono aproximam os monómeros entre si, originando uma estrutura mais compacta. Os monómeros *p*-hidroxifenilo e guaiacilo permitem um maior grau de condensação, uma vez que os têm uma maior aproximação entre si devido aos grupos metoxilo, que não estão no caso do *p*-hidroxifenilo ou está apenas presente num dos lados do anel, no caso do guaiacilo. Desta forma, não há grande impedimento por parte dos substituintes metoxilo originando uma lenhina mais condensada. Como os monómeros seringilo possuem dois grupos metoxilo, o volume dos substituintes faz com que a aproximação para ligações entre monómeros esteja mais limitada (Del Río *et al.*, 2005).



**Figura 5-** Principais ligações de um lenhina *softwood*

As lenhinas mais condensadas são mais difíceis de despolimerizar, e o grau de condensação é, em parte, determinado pela proporção relativa dos três tipos de monómeros presentes na lenhina. Desta forma, a estrutura química da lenhina depende não só das espécies vegetais, como também dos tecidos da planta, da localização da lenhina no interior da célula vegetal, idade da planta, clima e qualidade da luz solar, entre outros factores (Janshekar *et al.*, 1983).

O tipo de ligações, existente entre os monómeros da lenhina, são menos reativas do que as existentes na maioria dos polímeros biológicos, e tornam este composto numa macromolécula mais resistente à degradação microbiana, quando comparada com a celulose e a hemicelulose (Souza, 1999). Além disso, o polímero de lenhina possui grande diversidade química, impedindo o reconhecimento de enzimas capazes de degradar este composto (Weng *et al.*, 2008). Desta forma, a lenhina funciona como um agente protector da degradação das paredes celulares das plantas, entre outras propriedades

importantes que detém e que já foram citadas (Souza, 1999).

As Lenhinas desempenham um papel importante ao nível do ciclo do carbono, uma vez que a atividade fotossintética das plantas é aplicada à conversão do dióxido de carbono atmosférico em lenhina.

O conhecimento das propriedades das lenhinas tais como a reatividade, estabilidade térmica e as propriedades macromoleculares, é essencial para a sua valorização, para além da sua utilização como combustível na indústria da produção de pasta de papel (Lin, 1992). A Lenhina é um produto secundário da Indústria da pasta e do papel, e também do processo de produção do bioetanol. Este polímero é removido durante o processo de deslenhificação, onde as ligações covalentes e os grupos hidrofílicos são fragmentados. Resultante deste processo ocorre uma solubilização dos fragmentos de peso molecular inferior, com uma estrutura que dependerá das condições de operação a que ocorre a deslenhificação (Pouteau *et al.*, 2003). As lenhinas provenientes da indústria de papel são designadas por lenhinas técnicas. A Lenhina é a substância aromática mais abundante na biosfera a seguir à celulose. Estima-se que a sua produção anual seja  $5-36 \times 10^8$  toneladas (Silva *et al.*, 2009; Hage *et al.*, 2010) (Cotana *et al.*, 2014) (Verma & Dwivedi, 2014).

### 3.3 Propriedades Físicas

A lenhina é um polímero amorfo, que se comporta como um material termoplástico, e que apresenta uma temperatura de transição vítrea  $T_g$  que varia amplamente, dependendo do método de isolamento, da presença água, do peso molecular (Lora J.H., Glasser W.G., 2002). Assim são esperados dois modos de relaxamento na lenhina, isto é  $T_g$  e a temperatura de decomposição  $T_d$ .

A  $T_g$  das amostras de lenhina isolada é muitas vezes difícil de determinar devido à grande heterogeneidade da estrutura da lenhina e de peso molecular. Goring relatada pela primeira vez que a  $T_g$  das lenhinas, pode variar de 127 a 277°C. Mais tarde vem se a saber por outros autores que  $T_g$  varia de 90 a 150°C, dependendo principalmente das espécies de plantas e procedimentos de extracção (Irvine GM., 1984).

A Lenhina é hidrofóbica e possui inúmeros grupos hidroxilos, onde se dão as ligações entre os hidrogénio e as moléculas de água.

Boua (Bouajila J, Dole P, Joly C, Limare A.2006) estudou o mecanismo da plastificação da lenhina na presença de uma pequena quantidade de água e o efeito sobre o  $T_g$ . A mobilidade molecular da água afeta as moléculas de lenhina, o que resulta numa diminuição de  $T_g$ , sendo a água um plastificante de lenhina.

Sabe-se também que modificar inter e intramolecularmente as ligações de hidrogénio por modificação química de grupos hidróxilo, geralmente por esterificação ou a alquilação, resulta em transições vítreas que são detetadas mais facilmente. Isto é tipicamente acompanhada por um aumento na solubilidade da lenhina e a sua capacidade para se misturar, características desejáveis na mistura e o processamento do polímero.

A decomposição térmica da lenhina é outro assunto que tem sido alvo de estudos (Lin SY, Dence CW., 1992). É um processo complexo que inclui passos de reação competitivos e ou consecutivos devido à sua estrutura impedida da lenhina. A lenhina decompõe-se termicamente ao longo de um intervalo amplo de temperatura, porque, por exemplo, os vários grupos funcionais à base de oxigénio têm diferentes estabilidade térmica com uma cisão que ocorre a temperaturas diferentes. A decomposição da estrutura da lenhina começa a temperaturas relativamente baixas, isto é, 150-275°C (Brebou M, Vasile C. 2010). O primeiro passo de decomposição dá-se devido à desidratação entre os grupos hidroxilos localizados no grupo benzilo. A clivagem das ligações  $\alpha$ - e  $\beta$ - arilo-alquilo-éter ocorre entre 150 e 300 °C. Por volta dos 300°C, as cadeias laterais alifáticas dão início à cisão do anel aromático, enquanto a clivagem carbono-carbono entre as unidades

estruturais da lenhina ocorrem entre os 370-400°C. Finalmente, o rearranjo completo da espinha dorsal dá-se a temperaturas mais elevadas (500-700°C), leva a 30-50% em peso carbonizar para a libertação de produtos voláteis como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> (Nassar M, MacKay G. , 1984).

### 3.4. Propriedades Físico-químicas da Lenhina

A Lenhina é um heteropolímero aromático amorfo, não solúvel em água e de difícil degradação. De seguida apresenta-se uma tabela, com algumas das características físico-químicas da lenhina.

**Tabela 1**-Propriedades Físico-Químicas da Lenhina (FONTE: Janshekar et al 1983)

<i>Propriedades da Lenhina</i>
Polímero Amorfo
Sem cristalinidade
Opticamente Inactivo
PM: 8000-11000 Da
Resistência ao ataque microbiológico
PH fisiológico
Óxidável pelo ar
Insolúvel na água

### 3.5 Lenhinas Industriais obtidas em Biorrefinarias

Existem diversos processos de produção de pasta e papel em uso, que ocorrem sob determinadas condições, de forma a remover a lenhina da madeira. Estes processos visam transformar a madeira numa forma desfibrada ou desintegrada. A madeira transformada deste modo recebe o nome de pasta. A operação do processo destinada a deslenhificação da madeira designa-se como cozimento ou digestão. Dependendo dos agentes usados na deslenhificação, os processos podem ser classificados em alcalinos, sendo os principais o processo soda, sulfato e Kraft, ou ácidos usando estes os processos sulfito e bissulfito (Barrichelo, 1979). Para além destes processos são fabricadas lenhinas pelo método *Organosolv* e por explosão com vapor.

#### 3.5.1 Processos Alcalinos

##### 3.5.1.1 Lenhinas Soda

As lenhinas do tipo soda são obtidas pelo método químico de produção de pasta que usa uma solução alcalina forte de hidróxido de sódio para a deslenhificação de cavacos de madeira. Este método precursor do processo *kraft* foi originalmente patenteado em 1854. A primeira fábrica com processo soda a operar com sucesso entrou em funções em 1866. Este processo ocorre num reator



com aquecimento a uma temperatura que pode variar entre os 140 a 170 °C, na presença de 13-16% em massa de hidróxido de sódio (Doherty *et al.*, 2011). Atualmente este processo está em desuso, tendo dado lugar ao processo *Kraft*.

### **3.5.1.2 Lenhinas *Kraft***

Este tipo de lenhina são removidas da madeira pelo processo *Kraft* também conhecido como Sulfato. Trata-se do processo químico mais utilizado no mundo, devido à sua versatilidade para processar praticamente qualquer matéria-prima lenhocelulósica, e pelas excelentes propriedades de resistência da pasta obtida. As principais desvantagens deste processo derivam principalmente de seu impacto ambiental. O agente químico de cozimento utilizado no processo *Kraft* é uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfato de sódio, com um pH de 13-14. A pressão e o tempo de cozimento podem variar de 7 - 10 bar e de 0,5 - 2 h, respectivamente, dependendo da temperatura de operação e o tipo de pasta a produzir. Após o cozimento obtém-se um licor negro de natureza alcalina, que contém a fração não celulósica da madeira e produtos químicos residuais. De seguida o licor negro é concentrado em evaporadores de efeito múltiplo e é queimado num forno para gerar energia, que é usada no processo, em forma de vapor ou energia elétrica. No processo *Kraft*, a deslenhificação ocorre por ação do hidróxido de sódio e o sulfato de sódio actua sobre as ligações éter da molécula de lenhina. A lenhina é fortemente hidrolisada possuindo assim um massa molar baixa.

Embora quase toda a lenhina produzida seja queimada para geração de energia e recuperação de agentes químicos, uma pequena parte é separada por acidificação do licor e depois filtrada e vendida na forma de pó. Este produto insolúvel em água é, na sua totalidade lenhina profundamente modificada. Uma grande percentagem da lenhina *Kraft* comercializada é na forma de sulfometilato que é a sua forma solúvel em água.

## **3.5.2 Processos Ácidos**

### **3.5.2.1 Lenhinas Sulfito**

As matérias-primas lenhocelulósicas reagem com uma mistura que contém sulfito de cálcio ( $\text{CaSO}_3$ ) e dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) com um pH na faixa de 1-2 e temperaturas de 125-145° C. Os licores residuais contém polímeros de lenhina sulfonada, carboidratos, ácidos, açúcares e pequenas quantidades de materiais extrativos e inorgânicos. Este processo foi dominante até ao princípio da década de 1960.

### **3.5.2.2 Lenhinas Bissulfito**

Estas lenhinas são obtidas através dos processos bissulfito, onde são utilizadas temperaturas entre 150-175° C e pH de 3-5. O material dissolvido no licor negro contém de 40-50% de compostos lenhocelulósicos, o resto é uma mistura de polissacarídeos, carboidratos, extratáveis e uma grande quantidade de compostos inorgânicos. Os materiais lenhocelulósicos desses processos não são comumente comercializados.

## **3.5.3 Lenhinas *Organosolv***

Este tipo de lenhinas são obtidas como subproduto dos processos *organosolv*, que se

caracterizam por usar solventes orgânicos como meio deslenhificante, associados a catalisadores, ácidos ou bases. A volatilidade do solvente usado facilita a sua recuperação por destilação do licor negro. Este sistema de recuperação resulta num menor impacto ambiental, comparado com os processos tradicionais. Outras vantagens deste processo são os altos rendimentos da pasta e a pouca modificação da lenhina recuperada, bem como a maior facilidade de branqueamento da pasta (Goyal et al. 1992) (Pan et al., 1992). Vários solventes têm sido usados, tais como álcoois, ácidos orgânicos, aminas, ésteres, etc., no entanto importa destacar o etanol e o metanol como os solventes de maior potencial pelo seu valor e facilidade de recuperação. O problema no uso destes solventes são o risco de explosão devido as altas pressões e temperaturas usadas no processo, e as suas inflamabilidades (Katzen, 1980). Os três processos organosolv mais desenvolvidos que têm sido utilizados a nível piloto são: Alcell, Organocell e ASAM.

### 3.5.4 Lenhina de explosão com vapor

O material lenhocelulósico é desfibrado mediante um tratamento com vapor a alta temperatura e pressão. A lenhina obtida contém baixo teor de carboidratos e extractáveis. A lenhina insolúvel em água tem a massa molar reduzida, causada pelas reações de hidrólise.

### 3.5.5 Comparação das lenhinas Industriais com maior relevância

O isolamento da lenhina a nível industrial é levado a cabo aproveitando o facto desta ser dissolvida durante a produção da pasta. As lenhinas isoladas partindo dos distintos procedimentos de cozimento de madeira apresentam diferenças significativas nas suas estruturas, propriedades físicas e químicas, o que naturalmente afeta as suas possíveis aplicações. Na tabela 2, mostra-se de forma comparativa as características químicas principais dos três tipos de lenhinas industriais mais importantes.

**Tabela 2-** Propriedades químicas das lenhinas industriais (FONTE:Glasser 1981)

<i>Composição Elementar (%)</i>		<i>Lenhina Kraft</i>	<i>Lenhina Organosolv</i>	<i>Lenhina Sulfito</i>
C		66,0	63,5	53,0
H		5,8	5,5	5,4
S		1,6	-	6,5
Contaminantes		-	-	carboidratos
Grupos Funcionais	OH fenólicos	4,0	4,8	1,9
	OH alifáticos	9,5	5,0	7,5
	HSO <sub>3</sub>	-	-	16,0
	HS	3,3	-	-
	OCH <sub>3</sub>	14,0	19,0	12,5
Solubilidade		Meio Básico/Solventes Orgânicos	Solventes Orgânicos	Água
peso molecular (Da)		2000 (Mn)	700 (Mn)	400-15000
Ligações Principais entre as unidades		C-C (tipo poliestireno) com cadeias laterais e anéis aromáticos e dialquil-éter	C-C entre cadeias laterais e anéis aromáticos e dialquil-éter	Aril-alquilo éteres (β-O-4)

### 3.6. Lenhinas obtidas por extração em Laboratório

Existem diferentes formas para a obtenção da lenhina, contudo em nenhum dos métodos é possível a extração da substância como existe na natureza, devido à interferência entre os processos de isolamento químico e a estrutura das lenhinas .

Um bom método de isolamento deve eliminar os extrativos presentes no material lenhocelulósico e ser o mais suave possível, de modo a evitar alterações de natureza química na lenhina. Há três procedimentos básicos para a preparação das lenhinas: extração, isolamento como resíduo e como derivado solúvel. As lenhinas são pouco solúveis em solventes orgânicos (Piló et al, 1993).

Na obtenção de lenhina, pelo isolamento como resíduo, é empregue o método de Klason, utilizando uma hidrólise de carácter ácido para dissolver os polissacáridos e assim isolar a lenhina (Theander & Westerlund, 1986).

No isolamento como derivado, ocorre a libertação de produtos solúveis quando a substância passa por um processo de tratamento, sendo por fim separados.

A lenhina no processo extrativo, é obtida através da extração com solventes orgânicos partindo de um material finamente moído. Estes solventes são quimicamente inertes, que atuam dissolvendo uma fração de lenhina. Neste processo é possível obter lenhinas caracterizadas em três classes: lenhina nativa, lenhina de madeira moída, ou lenhina enzimática.

Os principais tipos de lenhina são:

- **Lenhina Klason:** Esta lenhina é preparada usando ácido forte, normalmente ácido sulfúrico. Este método provoca alterações na estrutura da lenhina, devido às condições drásticas do tratamento.
- **Lenhina de Brauns ou Nativa:** A Lenhina é extraída usando etanol à temperatura ambiente. O rendimento desta extração é muito baixo, aproximadamente 2 a 4% da lenhina total presente na madeira.
- **Lenhina enzimática:** A separação desta lenhina é realizada partindo de matéria lenhocelulósica, que é sujeita a enzimas para degradar a celulose. De seguida o material é sujeito à extração com solventes, éter e água. Este método é moroso, mas o rendimento em lenhina é elevado.
- **Lenhina de madeira moída:** É uma das técnicas mais utilizadas uma vez que a estrutura da lenhina não sofre grandes transformações químicas. Deste modo esta é considerada uma lenhina padrão, com a mesma estrutura que se encontra na natureza. São usadas as mistura dioxano-água ou acetona-água para esta extração. Usando este método é possível extrair até 25% da lenhina total.
- **Lenhina Dioxado:** Esta lenhina é separada, tratando o material lenhocelulósico com uma solução de dioxano e ácido clorídrico aquoso. Este método é designado por Pepper, onde se dá a quebra das ligações, obtendo uma lenhina com estrutura molecular modificada. A solubilização da lenhina é outra possibilidade para o isolamento da lenhina. A solubilidade em água é conseguida com a introdução de grupos polares na estrutura da lenhina, acompanhado de reações que levam a diminuição de massa molar de lenhina, facilitando assim a sua solubilização. A solubilidade em solventes orgânicos exige a escolha do solvente adequado à hidrólise

parcial da lenhina. Podem ser realizados na presença de ácidos ou bases, e constituem a base dos processos de pasta.

- **Lenhina Per-Iodato:** Esta lenhina é preparada usando pó de madeira com per-iodato de sódio seguido de água em ebulição, e assim sucessivamente.

Neste trabalho a lenhina foi isolada por precipitação a partir da acidificação do licor negro (Foelkel 1977). O processo de extração da lenhina do licor negro é o primeiro passo para a utilização da lenhina, pois visa a recuperação de materiais orgânicos valiosos a partir de resíduos (Luong et al 2011).

### 3.7. Usos e Aplicações das Lenhinas

As lenhinas produzidas industrialmente têm sido utilizadas como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente aglomerante ou de floculação no tratamento de efluentes, aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos, , entre outras aplicações.

- **Lenhina como aglomerante:** A lenhina, húmida, apresenta uma textura pegajosa, permitindo que seja utilizada como aglomerante de partículas. Graças a esta propriedade, os licores negros do processo bi-sulfito têm sido utilizados como aditivos de asfalto para ruas e estradas. (García et al., 1984)
- **Lenhina como dispersante:** As lenhinas têm sido utilizadas como dispersantes nas formulações de cimento para baixar significativamente a quantidade de água, resultando num produto mais resistente, de cura mais rápida e menos permeável. Outro uso é como dispersante para tintas (Naucer et al., 2003).
- **Lenhina como emulsificante:**A lenhina pode ser utilizada como emulsificante e como estabilizador de emulsões (Northey, 1992). Esta propriedade apresenta especial interesse nas aplicações para asfaltos e tintas. Ligado à esta propriedade esta o seu carácter tensoativo, na fabricação de detergentes e agentes de floculação para tratamento de águas, e na separação e purificação de metais na mineração (García et al., 1984).
- **Lenhina como agente complexante:** A grande quantidade de grupos funcionais da lenhina permite o seu uso na fabricação de resinas de troca iónica, e na imobilização de micronutrientes no solo.
- **Lenhina como fertilizante:** A natureza orgânica da lenhina permite obter, depois de uma primeira etapa de oxidação, material húmico. Esse pode ser transformado posteriormente, , em adubo ou fertilizante húmico azotado.

## 4.Cortiça

A cortiça é a parte exterior da casca do sobreiro, o que significa que é um tecido 100% natural. O sobreiro é uma árvore com origem no Mediterrâneo Ocidental, que encontrou em Portugal as condições ideais para o seu desenvolvimento ocupando atualmente uma área de cerca de 730 mil hectares, o que representa mais de 22 % da área florestal nacional, e cerca de 32% da área mundial da espécie (APCOR, 2010).

O sobreiro é a espécie florestal com mais representatividade em Portugal, a seguir ao eucalipto globulus, localizando-se principalmente nas regiões do sul do país. A sua distribuição no país resulta de uma combinação de fatores, como as condições do clima e solo, mas também de um longo processo histórico influenciado por fatores como a demografia, o desenvolvimento da agricultura e do pastoreio, a utilização da sua madeira na construção naval, a localização no sul das grandes coutadas reais, as campanhas cerealíferas ou a extraordinária valorização da cortiça como vedante a partir do século XVIII.

A cortiça é constituída por pequenos alvéolos em forma de poliedro de 14 lados. Estes alvéolos são comprimidos a uma densidade que pode ir até 40 milhões por centímetro cúbico, e estão separados entre si por uma parede formada por um revestimento de três camadas, uma camada lenhosa-madeira, que lhe fornece a estrutura, rodeada por uma camada suberosa, que por sua vez está coberta por uma camada de celulose.

A suberina, uma complexa mistura de ácidos gordos e álcoois orgânicos pesados, é a substância básica da cortiça. Impermeável a líquidos e gases, é também resistente ao fogo e a insectos, não sendo afetada pela água. O ácido tânico diminui ainda a tendência para uma deterioração natural, transformando cortiça num produto virtualmente indestrutível. Deste modo torna-se perfeitamente compreensível que os sobreiros vivam durante cinco séculos ou mais. Atualmente Portugal é o país do mundo onde o sobreiro ocupa maior área, correspondendo a cerca de 30% de toda a área mundial da espécie (APCOR,2010).

O sobreiro é uma espécie versátil e de uso múltiplo, uma vez que é uma espécie de eleição para o combate à desertificação e na sua valorização sócio-cultural, ambiental, paisagística e cultural. Portugal produz anualmente uma média de 185 mil toneladas de cortiça, valor que representa 54% da produção mundial (APCOR, 2010). Esta é a matéria prima que alimenta uma indústria de relevo para a economia nacional, Indústria Corticeira. Esta indústria transforma cerca de 70% da cortiça produzida em todo o mundo. Portugal é o líder mundial na produção e transformação de cortiça, e ainda líder mundial ao nível da exportação. Das exportações efetuadas mais de 60% são constituídas por rolhas de cortiça, o que denota uma excessiva dependência do sector vinícola (APCOR, 2010). No entanto e cada vez mais tem-se vindo a alargar e explorar as aplicações de um material tão rico como a cortiça.

### 4.1 Composição Química da Cortiça

Os primeiros estudos sobre a composição química da cortiça remontam a Brugnatelli, que em 1787, depois de submeter a cortiça a um tratamento com ácido nítrico, obteve um produto que denominou ácido subérico. Mais tarde, em 1815 o químico francês Chevreul, após extrair a cortiça com diversos produtos obteve uma substância que não se dissolvia nem em água nem em álcool a que deu o nome de suberina (Graça, 1990).

A composição da cortiça varia com a sua espécie, no entanto o principal constituinte da cortiça é a suberina, segundo a literatura rondam os 40-45% (Pereira, 1988) (Graça, 1990). Esta substância condiciona grande parte das características e propriedades da cortiça, é praticamente infusível, insolúvel na água, no álcool e na grande maioria dos solventes usuais, sendo só atacada

pelas soluções alcalinas que a despolimerizam (Fengel *et al.*, 1989). A suberina é responsável pela compressibilidade e elasticidade da cortiça. Quimicamente, a suberina é uma macromolécula de estrutura complexa, com ligações entre monómeros do tipo éster que inclui uma parte aromática e outra alifática (Pereira, 1988). A determinação deste composto só pode ser feita após despolimerização, visto não ser solúvel nos solventes orgânicos usuais. Deste modo, a suberina não é determinada por via direta, mas pelo teor de ácidos gordos obtidos por saponificação (Caldas *et al.*, 1985) (Fengel *et al.*, 1989). Os restantes constituintes da cortiça podem ser distribuídos por dois grandes grupos: os extractáveis e o resíduo lenho-celulósico. Os extractáveis são o conjunto de substâncias que podem ser dissolvidas de um material vegetal com recurso a solventes orgânicos neutros ou algo polares e água (Graça, 1990). Estes compostos contemplam uma fração lipocerosa que desempenham na parede celular, uma função de impermeabilização das células suberificadas, e uma fracção fenólico-polifenólica cujo papel, embora ainda não totalmente esclarecido, parece estar relacionado com a proteção a ataques de organismos biológicos. Neste último grupo encontram-se os taninos que representam cerca de 95% da fracção fenólica e 3% a 8% da cortiça (Graça, 1990), e são responsáveis pela cor e conservação da cortiça. Como principais constituintes da cortiça tem-se para além de materiais azotados e cinzas (4%), os polissacáridos (12% ) e a lenhina (27%) (Gil,1998).

## **4.2 Características da Cortiça**

Características que fazem da cortiça um material com qualidades únicas:

- Natural, reciclável e biodegradável;
- Muito leve;
- Impermeável a líquido e gases;
- Elástico e compressível;
- Muito resistente ao atrito:

A cortiça é utilizada como vedante, como matéria-prima de produtos de revestimento, e nas indústrias do calçado, do frio, de embalagens, de máquinas, naval, artesanato, decoração entre outras aplicações.

## **4.3. Fileira da Cortiça e suas Etapas**

A Fileira da cortiça compreende várias etapas: Produção, Preparação, Transformação. Granulação e Aglomeração. Estas cinco etapas por sua vez dividem-se em vários subsectores. A Transformação compreende várias etapas, mas o seu principal objetivo é produzir através de um simples corte da prancha de cortiça uma variada gama de produtos de cortiça natural, desde rolhas até discos, papel de cortiça ou artesanato. As aparas dos cortes destinam-se à etapa de Granulação. As rolhas produzidas por este processo designam-se por rolhas naturais.

### **4.3.1 Granulação**

Tem como objetivo preparar um aproveitamento industrial das aparas resultantes da atividade de produção das rolhas de cortiça natural, e eventualmente de outros refugos de cortiça menos nobres. Obtém-se por trituração e moagem das aparas de cortiça, sendo posteriormente

classificados de acordo com a sua massa volúmica e características granulométricas. Além dos granulados, obtém-se os triturados através de uma trituração simples de aparas de cortiça cozida, provenientes da preparação da cortiça e da fabricação de rolhas de cortiça naturais. Os triturados são classificados em função das suas características granulométricas e tipo de matéria-prima. O produto desta atividade é o *input* para o ramo Aglomerador, que faz aglomerado dos pedaços que resultam da trituração.

#### 4.3.2 Aglomeração

Existem muitos tipos de aglomerados de cortiça, mas sistematicamente poderemos dividir em duas categorias: Aglomerado Puro ou Negro e Aglomerado Composto.

### 4.4. Aglomerados de Cortiça

#### 4.4.1 Aglomerado Puro ou Negro

O aglomerado de cortiça expandida, vulgarmente conhecido por “aglomerado negro” de cortiça é um produto em que a aglutinação dos grânulos da matéria-prima se efetua exclusivamente em consequência da expansão volumétrica e da exsudação das resinas naturais da cortiça. Este fenómeno dá-se por ação da temperatura, transmitida por um fluido térmico (vapor de água). Deste modo é produzido um aglomerado que na sua constituição não se utiliza quaisquer colas ou aditivos, sendo unicamente constituído por cortiça, razão pela qual também se designa por *aglomerado puro* de cortiça. A nível internacional o aglomerado de cortiça expandida na sua documentação técnica vem referenciado por ICB, Insulation Coark Board.

A aglomeração dos grânulos de cortiça natural processa-se numa autoclave, na qual há injeção de vapor de água, aquecidos a temperaturas de 300°C. Neste método forma-se o bloco em forma de paralelepípedo de ICB, funcionando a própria autoclave como molde. Após o completo arrefecimento e a estabilização dimensional, seguem-se as fases de corte e acabamento, em que os blocos são seccionado em placas, é acertada a esquadria destas e, eventualmente são submetidas a uma lixagem da superfície para efeitos decorativos.

#### 4.4.2 Aglomerado Composto

Nos aglomerados compostos, a cortiça granulada é aglutinada por substâncias estranhas ao sobreiro, tais como borracha, plástico, asfalto cimento, gesso, caseínas, resinas naturais e sintéticas, colas e químico aprovados pelas normas internacionais da FDA daí uma grande diversidade de produtos para diversos fins.

### 4.5 Produtos e Aplicações da Cortiça

A cortiça é a solução ideal para a vedação de bebidas engarrafadas. No entanto os seus domínios de utilização são muito mais vastos incluindo, entre outros, a selagem de alguns tipos de materiais, insonorização, controlo de vibrações, vedação térmica, redução de pesos, fabrico de flutuantes, conservação de energia, polímeros e suporte de carga.

#### 4.5.1 Produtos de Cortiça Natural

Os produtos de excelência de cortiça natural são designadas por Rolhas de Cortiça Natural, que são extraídas diretamente da cortiça e que assim se podem apelidar de 100% naturais. A rolha é o produto que detém a maior cota de exportações do sector agrícola português, desde os meados da década de 90 do século XX, valores superiores à do vinho do Porto.

Consumem apenas entre 30-40% da matéria-prima, no entanto geram 80% do valor acrescentado, a rolha é o pilar da atividade soberícola. A rolha natural é feita a partir de uma peça única de cortiça. Desta forma tem todas as características da cortiça como vedante e impermeável, para assim constituir um vedante de longa duração. As rolhas de cortiça natural fabricam-se nas seguintes dimensões: 45 × 24 mm, 38×24 mm, 38×22 mm e 33×21 mm. Relativamente à qualidade das rolhas classificam-se em extra, superior, 1<sup>a</sup>,2<sup>a</sup>,3<sup>a</sup>, etc.

Por razões técnicas, económicas e funcionais têm ganho peso significativo a fabricação de discos de cortiça natural utilizados no fabrico de “rolhas técnicas”, de champagne entre outras.

#### 4.5.2 Produtos de cortiça Granulada

A cortiça granulada, enquanto produto final, utiliza-se como material de isolamento térmico ou acústico ou como material de acondicionamento.

Os aglomerados de cortiça permitiram expandir as possibilidades de uso desta matéria-prima. As propriedades da cortiça permitem inúmeras aplicações industriais ou de construção civil.

Os principais produtos fabricados em cortiça e utilizados como materiais de construção dividem-se em dois grandes grupos: os granulados e os aglomerados.

No caso dos primeiros, trata-se de um produto 100% natural, com propriedades “genéticas” da cortiça e que é utilizada para os isolamentos térmicos, acústicos e vibráticos. Em relação aos produtos resultantes do processo de aglomeração podemos encontrar os aglomerados puros expandidos ou aglomerados compostos. Aglomerado expandido puro trata-se de um produto 100% ecológico, reciclável, com propriedades anti-vibráticas. Aglomerados composto é utilizado para variados fins, nomeadamente para a construção civil e para aplicações industriais.

##### 4.5.2.1 Produtos de Aglomerado Puro

Este aglomerado caracterizado como sendo um material de isolamento térmico, acústico, resistente à compressão e anti-vibrático, tem uma enorme utilização na construção civil com as seguintes aplicações:

- Isolamento térmico de telhados e sótãos;
- Isolamento térmico de pisos térreos;
- Isolamento térmico de coberturas planas;
- Isolamento térmico e acústico de paredes interiores e exteriores;
- Isolamento de lajes à transmissão de ruídos de percussão;
- Isolamento acústico de paredes e superfícies;
- Isolamento térmico de tubagens de transporte de líquidos com elevadas temperaturas positivas e negativas;
- Revestimento de pavimentos com sub-pavimentos em forma de folha.





Figura 6- Aplicação do aglomerado puro

#### 4.5.2.2 Produtos de Aglomerados Composto

Este sector aglomerador permite a produção de diversos outros tipos de rolha para além das rolhas naturais:

- **Rolhas Técnicas:** São constituídas por um corpo de cortiça aglomerada com discos de cortiça natural num dos topos ou em ambos. Os discos são submetidos a um tratamento prévio de desodorização para assegurar a sua completa neutralidade. As medidas mais fabricadas são as seguintes: 44×23 mm e 40×23 mm. Estas rolhas foram concebidas para engarrafar vinhos destinados a ser consumidos num prazo de três a cinco anos. Tem o mesmo desempenho como vedante mas a preços muito competitivos.



Figura 7- **A:** Rolha Técnica com 1 disco em cada topo; **B:** Rolha Técnica com 2 discos em cada topo; **C:** Rolha Técnica com 2 disco num topo.

- **Rolhas de cortiça com cápsula:** possibilitam uma extração rápida e uma continua reutilização. Em cada uma destas rolhas é colocada uma cápsula de madeira, PVC, vidro ou metal num dos topos, permitindo-lhe assim que seja usada várias vezes. As rolhas mais solicitadas são as seguintes: 28×20 mm, 28×19,4 mm, 28×18,5 mm e 28×17,8 mm com cápsulas de plástico.



Figura 8- Rolhas de cortiça com cápsula

- **Rolhas de Champanhe:** concebidas especialmente para vedantes de champanhe e vinhos espumosos. A sua produção é sistematicamente controlada, sendo constituídos por duas partes diferentes: um corpo de cortiça aglomerada obtida através da aglomeração dos granulados pré-selecionados e aglutinados entre si, e um ou dois discos de cortiça natural num dos topos.



Figura 9- Rolhas de champanhe

- **Rolhas Colmatadas:** São rolhas naturais que têm poros cobertos com pó de cortiça e colas aprovadas pela FDA. São fabricadas em diversas medidas e igualmente classificadas segundo o critério de qualidade. As dimensões mais comuns são :  $45 \times 24$  mm e  $38 \times 24$  mm. São submetidas a um processo de colmatagem, as rolhas de cortiça natural com maior porosidade, que adquirem por deste modo um melhor aspeto, melhor performance mecânica e boa capacidade de vedação dos vinhos.



Figura 10- Rolhas colmatada

- **Rolhas Aglomeradas:** Estas rolhas são fabricadas a partir de granulados de cortiça, através de processos de moldagem individual ou de extrusão. São produzidas a partir de granulado de cortiça com um calibre que permite às células de cortiça manter a sua memória elástica. As dimensões que são fabricadas são as seguintes:  $38 \times 23$  mm,  $33 \times 23$  mm e  $33 \times 21$  mm.



Figura 11- Rolhas aglomerada

- **Discos de cortiça aglomerada com *spot* de Vinil ou Alumínio:** são utilizados com vedante em cápsulas tipo coroas ou *pilfer-proof*, destinados a medicamentos, refrigerantes, cervejas, óleos vegetais, licores ou outras bebidas, bem como em tampas de frascos de compota.

Para além das rolhas este aglomerado composto, tem inúmeras **aplicações Industriais** como:

- Pavimentos flutuantes e colados, áreas anti-derrapantes;
- Sub-pavimentos em forma de folha para isolamento acústico;
- Indústria elétrica como isolante;
- Juntas de dilatação e vedantes;
- Equipamentos e produtos didáticos, para uso educacional e para escritórios;
- Para o calçado são usados blocos, rolos e placa de cortiça aglomerada no fabrico de cunhas, solados e palmilhas;
- No desporto, como por exemplo na composição de bolas de hóquei, golfe e cricket, volantes de badmington, raquetes de ténis de mesa, etc;
- Na proteção de isótopos radioactivos;
- Nas válvulas de instrumentos de sopro;

## **5. Adesivos para Madeira**

Os Adesivos para madeira, são materiais poliméricos capazes de interagir física ou quimicamente, ou ambos, com a superfície de madeira, de forma a estabelecer ligações entre os seus constituintes, sem rutura ou descolamento do adesivo. Muitos dos adesivos usados antigamente são compostos por um único material, alguns ainda se mantêm úteis para determinadas aplicações, no entanto a maioria dos adesivos na atualidade são compostos por misturas de materiais orgânicos e ou inorgânicos. Os componentes da mistura para fabrico dos adesivos normalmente é determinada pelas propriedades necessárias que melhor servem as aplicações pretendidas. O componente principal é a substância ligante que fornece ao adesivo a adesão e força de coesão, normalmente é usada uma resina orgânica, mas também pode ser uma borracha, um composto inorgânico ou produto natural. (Shields J., 1984)

### **5.1. Enquadramento Histórico**

A resina de *fenol-formaldeído* foi a primeira resina sintética de grande importância para o processo de união por adesivos, sendo na altura muito utilizada para unir estruturas de madeira e também no fabrico de contraplacado. Mais tarde, a exigência da indústria aeroespacial por materiais capazes de ligar metais a outros materiais levou à aplicação de resinas *fenólicas* modificadas contendo componentes de borracha sintética para produzir adesivos de elevada resistência ao corte e ao arrancamento. Nos anos 50 introduziu-se a resina *epoxidica* oferecendo iguais propriedades mas com largas vantagens no seu processamento. Por volta dos anos 80 surgiram novas resinas sintéticas e outros componentes que permitiram o desenvolvimento de adesivos mais fortes, duráveis e versáteis, possibilitando a colagem de superfícies difíceis ou até impossíveis de colar, como por exemplo alguns plásticos e materiais compósitos. Nos dias de hoje a ligação através de adesivos é de extrema importância para unir todo o tipo de materiais, quer sejam materiais idênticos ou dissimilares, em aplicações estruturais ou para uma larga variedade de outros propósitos (Shields J,1984).

## 5.2 Componentes de um Adesivo

- **Extensores de Cadeia**

Os extensores de cadeia são usados na obtenção de polímeros com alta massa molar, estes compostos devem ser di-funcionais e possuir baixa massa molar. Os reticuladores permitem ao polímero uma maior resistência, e devem possuir funcionalidade maior que 2. Os reticuladores desencadeiam uma interação ou ligação química entre as cadeias poliméricas, quanto maior for o número de ligações cruzadas no polímero mais rígido será esse material.

Variando o tipo de extensor ou agente de reticulação, varia a estrutura química, comprimento de cadeia e propriedades físicas e mecânicas do produto final.

- **Solvente**

Substância empregue na mistura de modo a fornecer um controlo da viscosidade, que forma um revestimento uniforme fino. Ocasionalmente resinas líquidas são adicionadas para controlar a viscosidade (Shields, 1984).

- **Catalisadores e Endurecedores**

Estes compostos, são agentes de cura para os adesivos. Os endurecedores provocam o efeito de cura por combinação química com o material ligante e baseiam-se numa variedade de materiais monoméricos, poliméricos, ou compostos mistos. A proporção de endurecedor para aglutinante determina as propriedades físicas do adesivo e, geralmente, podem variar dentro de um pequeno intervalo. Assim, poliamidas combinam com resinas *epoxi* para produzir um adesivo. Os catalisadores, que se mantêm inalterados, são também empregues como agentes de cura para resinas termoendurecíveis para reduzir o tempo de cura e aumentar a reticulação. Ácidos, bases, sais, compostos de enxofre e peróxidos são vulgarmente utilizados, ao contrário de endurecedores, que são necessárias apenas pequenas quantidades para efectuar a cura. A quantidade de catalisador é um parâmetro crítico, e forças de ligação pobres podem resultar de situações em que as resinas são sobre ou sob catalisadas (Shields J., 1984).

- **Aceleradores, inibidores e retardador**

Estas substâncias controlam a velocidade/rapidez com que se dá a cura. Um acelerador é uma substância que acelera o tempo de cura, causado pela combinação de um catalisador e ligante (um catalisador pode ter o mesmo efeito, mas não irá perder a sua identidade química durante o processo). Um inibidor prende a reacção de cura inteiramente ao passo que um retardador retarda e prolonga a armazenagem e ou a vida útil do adesivo (Shields J., 1984).

- **Agentes Modificadores**

Os modificadores são materiais quimicamente inertes que são adicionados ao adesivo para alterar suas propriedades de fabricação ou a sua utilização final. Estes modificadores podem ser materiais não-adesivos que melhoram as propriedades de trabalho, permanência, força, ou outras qualidades da união adesiva. Os modificadores que funcionam como extensores da cadeia, normalmente têm propriedades adesivas e são utilizados para reduzir a concentração de outros componentes adesivos e, assim, o custo do adesivo. Os plastificantes também podem ser utilizados

para este efeito com a sua incorporação na formulação para proporcionar uma ligação adesiva com flexibilidade ou distensibilidade. Compostos estabilizadores são adicionados ao adesivo para aumentar a sua resistência a condições adversas, e por último tem-se os agentes molhantes que promovem o contacto interfacial entre o adesivo e os aderentes, melhorando o humedecimento e espalhamento qualidades do adesivo (Shields J., 1984).

### 5.3 Tipos de Adesivos

A ASTM, *American Society for Testing and Materials*, define um adesivo como sendo uma substância capaz de manter materiais juntos numa conexão à superfície. Um aderente é um substrato ligado a outro substrato através de um adesivo. Polímeros orgânicos, tanto de origem natural como sintética, são os constituintes químicos principais na formulação de todas as adesivos para madeira. Os adesivos, tal como todos os polímeros, caracterizam-se quimicamente por serem uma associação de moléculas simples que se repetem em longas cadeias moleculares. Os adesivos são usados desde sempre, no entanto ao longo do tempo os adesivos de origem animal terem vindo a ser substituídas por outros formadas por polímeros sintéticos.

A utilização de adesivos na indústria da madeira é um fenómeno que tem vindo a crescer cada vez mais devido à urgente necessidade de um uso sustentável de materiais como é a madeira. Para além dos já estabelecidos compostos à base de resorcinol e sistemas livres de formaldeído, as colas epoxídicas e os poliuretanos estão a ganhar popularidade (Custódio et al, 2004).

*Shields* (Shields J., 1984) apresenta tabelas que indicam qual o tipo de adesivo apropriado para colar determinado material e suas formas físicas correspondentes, onde se pode notar a existência de inúmeras soluções de adesivos apropriadas para a colagem da cortiça. Na literatura *Astrom* (Astrom, B. T., 1997) é dito que para materiais compósitos os adesivos termoendurecíveis sobrepõem-se claramente aos termoplásticos. Para altas-performances são eleitos compostos à base de resinas *epoxídicas* devido às suas excelentes propriedades mecânicas, enquanto para aplicações menos exigentes são utilizados adesivos de poliuretano, por terem propriedades mecânicas decentes e uma grande flexibilidade de ajuste a quase todos os processos e utilizações.

Os adesivos podem se classificar em duas categorias: Termoplásticos ou Termoendurecíveis (Shields J., 1984):

- **Termoplásticos**

Estes adesivos amolecem com o calor e acabam por fundir, voltando a solidificar com o arrefecimento. O processo pode ser repetido tantas vezes quantas as desejadas, sem alteração das propriedades do material em ambos os estados.

- **Termoendurecíveis**

Estes são obtidos pela junção de uma resina com um endurecedor ou um catalisador, originando um produto sólido. A reação química decorrente, designada por “cura de resina” ou “polimerização”, é irreversível e do tipo exotérmico, tendo o calor libertado um papel importante na estimulação da reação. Estes adesivos, após cura, não voltam ao estado líquido quando aquecidos. Contudo, as suas propriedades mecânicas podem alterar-se significativamente acima da Temperatura de Transição Vítreia (Tg). Estas colas apresentam melhores desempenhos mecânicos que as termoplásticas. Algumas colas, quando no processo de cura, produzem subprodutos voláteis (reação de condensação) enquanto que em outras a cura ocorre sem emissão dessas substâncias (reação de adição), tornando o seu manuseamento mais seguro.

## **5.4 Adesivos comerciais mais utilizados**

Os adesivos comerciais mais adequadas a utilizações estruturais são as resinas termoendurecíveis dos tipos poliéster, viniléster e epoxídica. Apesar de existirem variados tipos de adesivos no mercado, estas representam provavelmente cerca de 90% de todas as colas termoendurecíveis usadas em compósitos estruturais. A grande dificuldade associada à utilização das colas termoplásticas é a dificuldade em as associar com fibras contínuas devido à sua elevada viscosidade. Também são utilizados, mas em menor dimensão, as resinas de poliuretano, fenol-formaldeído, resorcinol-formaldeído e fenol-resorcinol-formaldeído (Duarte, 2004).

### **5.4.1 Adesivos à base de poliésteres**

Os adesivos compostos por poliéster são os mais utilizados, principalmente na indústria naval, consistindo numa solução viscosa, de cor pálida, de poliéster dissolvido habitualmente em estireno. Este promove a cura sem emissão de subprodutos e reduz a viscosidade da resina líquida, facilitando o seu manuseamento. A reação de cura é demasiado lenta, recorrendo-se assim habitualmente à adição de catalizadores e de aceleradores para a polimerização se dar num tempo mais reduzido. As vantagens destes adesivos, são a sua fácil utilização e custo reduzido. Relativamente a desvantagens, são as suas propriedades mecânicas moderadas, significativa retracção após a cura e tempo de manuseamento limitado (Duarte, 2004).

### **5.4.2 Adesivos de viniléster**

Os adesivos de viniléster são semelhantes aos de poliéster, e diferem apenas na molécula base, o que lhes confere uma estrutura química e propriedades próprias. Apresentam uma dureza superior, suportam melhor as cargas aplicadas e são mais resistentes a produtos químicos, à degradação pela água e à agressividade do meio ambiente do que as de poliéster, sendo frequente a sua utilização em óleos e tanques de armazenamento de produtos químicos (Duarte, 2004). As suas desvantagens são a sua necessidade de pós-cura para melhor desempenho, custo elevado, significativa retracção após a cura.

### **5.4.3 Adesivos epoxídicos**

Os adesivos epoxídicos, apesar não serem os ideais, são correntemente considerados os melhores para aplicações “in-situ”. Estão comercialmente disponíveis em diversos formatos como pastas, líquidos e sólidos (Custódio et al, 2004). A família dos adesivos epoxídicos é caracterizada por propriedades mecânicas e de resistência à agressividade ambiental que suplantam a maioria dos outros adesivos conhecidos, justificando a sua preferência pelas indústrias aeronáutica e naval. No grupo dos adesivos epoxídicos está presente uma variada gama de produtos com propriedades diferentes, desde a adesão à madeira, a viscosidade, o tempo de cura, a resistência e a rigidez, que são sujeitas às diferentes formulações dependendo da sua aplicação (Custódio et al, 2004). Os adesivos epoxídicos possuem inúmeras propriedades úteis (Duarte, 2004):

- Baixa viscosidade da resina líquida e dos agentes de cura;
- Cura à temperatura ambiente;
- Baixa retracção durante a cura;

- Elevada adesão;
- Excelentes propriedades mecânicas;
- Boa resistência química;
- Estabilidade dimensional após endurecimento;
- Impermeabilidade.

A cura destes adesivos obtém-se pela reação química entre a resina e um endurecedor, em que entre os dois componentes se dá uma reação de adição, não havendo lugar à emissão de subprodutos. As moléculas do endurecedor, geralmente do tipo amina, combinam-se com as moléculas epoxídicas numa proporção fixa, sendo essencial juntar os dois componentes em percentagens adequadas para que a reação completa se dê. De outra forma permanecerão dentro do polímero resina ou endurecedor não reagidos, o que afetará as propriedades finais do produto e gerar uma considerável quantidade de calor. A velocidade da cura é controlada pelo tipo de endurecedor utilizado e não pela quantidade aplicada. A desvantagem deste tipo de adesivos reside no seu elevado custo, serem irreversíveis, corrosivos no seu manuseamento, necessitarem de dosagem controlada, calor desenvolvido durante a polimerização, rigidez (Duarte, 2004).

#### **5.4.4 Adesivos de fenol-formaldeído**

Existem dois tipos de adesivos fenol-formaldeído, sendo estes de cura a quente ou a frio. Para aplicações estruturais não é recomendável que seja a frio pois este processo contempla a utilização de um catalisador ácido que pode danificar a superfície da madeira e causar problemas a longo-prazo, embora possa produzir a mesma resistência na ligação verificável na versão a quente (Davis, 1996).

#### **5.4.5 Adesivos de resorcinol-formaldeído e fenol-resorcinol-formaldeído**

O resorcinol é um químico bastante dispendioso e é raramente usado na madeira estrutural por si só. O fenol-resorcinol-formaldeído é bastante mais comum, pois esta mistura tem a vantagem de ter a mesma resistência adquirida com o fenol-formaldeído mas a temperatura de cura necessária na sua elaboração pode descer até aos 15-20°C (Davis, 1996). Estas colas podem ser aplicadas em diversas aplicações, nomeadamente na produção de madeira lamelada colada.

#### **5.4.6 Adesivos de poliuretanos**

Os poliuretanos são amplamente usados na indústria dos adesivos, mas são utilizados em menor quantidade nas ligações adesivo-madeira (Custódio et al, 2004). Os poliuretanos são flexíveis e apresentam uma elevada resistência ao corte. As suas maiores vantagens são:

- Capacidade ampla de formulação;
- Resistência a baixas e altas temperaturas;
- Resistência ao impacto;
- Flexibilidade;
- Resistência ao desgaste;
- Elevada dureza.

Neste trabalho, o adesivo em foco será do tipo poliuretano, pelo que este tema será desenvolvido com maior pormenor mais à frente.

### 5.5 Propriedades dos adesivos

Para que um material possa ser considerado um bom adesivo para determinada superfície deverá ter boa molhabilidade, isto é, o ângulo de contacto entre o adesivo e a superfície deverá ser baixo (idealmente zero), sofrer endurecimento durante o processo de polimerização e sofrer deformação durante o endurecimento de forma a libertar tensões internas eventualmente existentes (Fortes M.A., 2004). Os adesivos baseados no mesmo material podem variar consideravelmente nas suas propriedades quando são introduzido modificadores nas suas formulações. As propriedades são dependentes, não somente da composição do adesivo, mas também das condições pelas quais são preparados e usados.

Existem várias teorias que procuram explorar o fenómeno de adesão, porém nenhuma delas justifica todos os aspetos da aderência e provavelmente a reunião delas seja o que mais se aproxima da realidade. As mais conhecidas são:

- **A teoria mecânica ou de encaixe**, onde o adesivo penetra nas superfícies rugosas dos substratos criando uma ligação mecânica.
- **A teoria electrostática**, em que existe ligação entre terminais polares dos compostos químicos do substrato e do adesivo. Não há formação de ligações químicas, estando presentes forças do tipo de *Van der Waals*,
- **A teoria química**, em que se admite formação de ligações simples específicas entre a interface. Tais ligações incrementam a resistência mecânica da área unida (Kinloch, A. J., 1983).

## 6. Poliuretanos

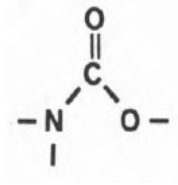
A descoberta da ligação uretano remonta ao ano 1849, quando Wurtz e Hoffmann estudaram a reação entre um isocianato e um composto com grupos funcionais hidróxilos. A produção industrial destes compostos iniciou-se a partir de 1937, ano em que foram descobertas aplicações para os uretanos. A partir deste momento estavam criadas as condições para que os poliuretanos fossem dos segmentos de indústria dos polímeros que têm vindo a sofrer maior desenvolvimento.

Os Poliuretanos podem-se agrupar de acordo com a seguinte classificação:

- Espumas (flexíveis, semi-rígidas e rígidas);
- Elastómeros microcelulares;
- Elastómeros sólidos, os quais incluem tintas, vernizes, colas e os poliuretanos termoplásticos.

Quimicamente os poliuretanos são caracterizados pela ligação uretano (figura 12), a qual aparece repetida várias vezes, mas não necessariamente de uma forma regular. Para além do grupo uretano, outros grupos podem fazer parte da molécula do polímero, tais como os grupos éster, éter, alofanato, ureia, amida, etc.





**Figura 12-** Ligação uretano

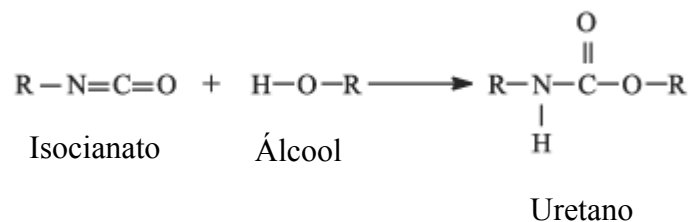
Os dois reagentes necessários para a reação de formação de um grupo uretano são um isocianato e um composto com uma função álcool. Os isocianatos podem no entanto reagir com outros compostos que contenham hidrogénios móveis: água, aminas primárias e secundárias, ácidos carboxílicos e amidas. O processo mais usado na produção dos poliuretanos é o que envolve a reação de um composto com dois ou mais grupos hidróxilos, tal como um poliól-poliéter ou poliól-poliéster, com um isocianato di ou polifuncional.

### 6.1. Formação dos Poliuretanos

De entre os processos que têm lugar durante a reação destacam-se dois fundamentais:

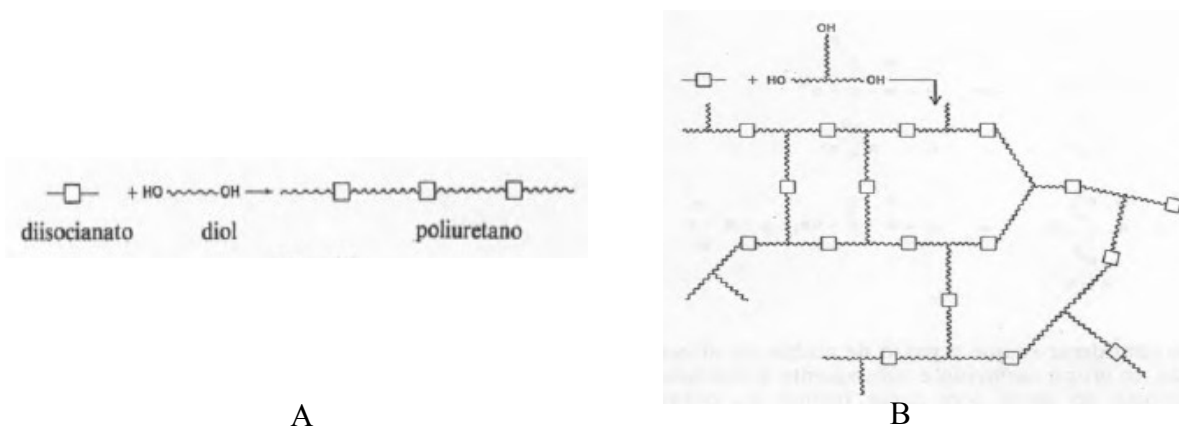
- Formação de matriz sólida de poliuretano.
- Expansão que conduz à formação de uma espuma (no caso da produção de espumas ou elastómeros microcelulares).

A formação da matriz sólida resulta da reação química, designada por gelificação, entre um álcool polifuncional ou poliól e um poli isocianato, de forma a dar origem a um poliuretano ramificado. A reação base entre um isocianato e um álcool, pode ser ver na figura 13.



**Figura 13-** Reação química de formação de um uretano

Se na reação for usado um mono álcool e um isocianato, produzir-se-à um poliuretano de cadeia linear. Por outro lado para produzir poliuretanos com uma estrutura tridimensional, pelo menos um dos componentes, o isocianato ou o poliól tem de possuir uma funcionalidade igual a 3 ou superior.

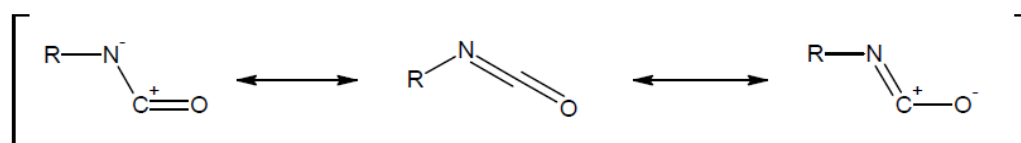


**Figura 14-** A: Poliuretano de cadeia linear ; B:Poliuretano tridimensional.

## 6.2 Composição dos adesivos de Poliuretanos

### 6.2.1 Isocianatos

Analisando a estrutura eletrônica do grupo isocianato, sabe-se que este composto apresenta estruturas de ressonância como se mostra na figura 13. A densidade de elétrons é menor no átomo de carbono, intermédia no azoto e maior no oxigênio, isto faz que estes compostos sejam altamente reativos. Nos PU's a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. O centro nucleófilo que contém o átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono com carga positiva, e o átomo de hidrogênio é então adicionado ao azoto. Grupos recetores de elétrons, ligados ao grupo NCO, aumentam a sua reatividade, e os doadores reduzem, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estereoquímico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com grupos hidróxilos, provocam diminuição na reatividade.



**Figura 15-** Estruturas de ressonância do grupo isocianato

A estrutura do isocianato tem grande influência no aumento ou diminuição da sua reatividade, assim como as propriedades mecânicas obtidas estão diretamente relacionadas à combinação dos constituintes das cadeias poliméricas, razão molar NCO/OH, tipo de extensor de cadeia e presença ou não de solventes na síntese (Delpech e Coutinho, 2000) (Ligabue et al., 2000).

### 6.2.1.1 Reações dos agrupamentos isocianato

Na tecnologia dos adesivos de poliuretanos existem cinco reações principais dos isocianatos, que podem produzir compostos de diferente natureza.

- **Reações dos Isocianatos com Álcoois**

A reação dos isocianatos com álcoois é uma reação de velocidade moderada, normalmente catalisada por bases, principalmente aminas terciárias e compostos organo-metálicos. A estrutura dos compostos influencia a reatividade e os álcoois primários, secundários e terciários têm reatividades decrescentes devido ao efeito estérico dos grupos metílicos vizinhos.

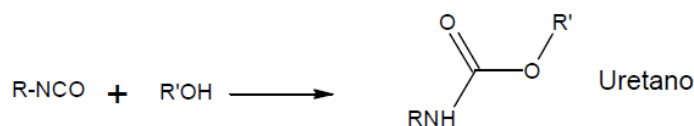


Figura 16- Reação de formação de um uretano

- **Reações dos Isocianatos com Aminas**

As reações neste caso são muito rápidas já que estas, apresentam uma basicidade maior, não sendo necessário o uso de catalisador. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aromáticas. As aminas aromáticas serão tanto menos reativas quanto maior a eletronegatividade dos substituintes na posição orto. O resultado dessas reações são as ureias.

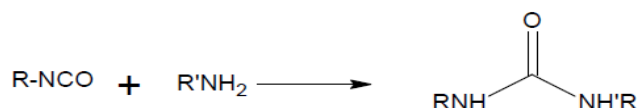


Figura 17- Reação de formação de uma ureia

- **Reações dos isocianatos com Água**

A reação dos isocianatos com a água resulta na formação de ureia e dióxido de carbono. Esta reação é de extrema importância na fabricação de espumas de PU. A reação é exotérmica e desprende aproximadamente 47 kcal/mol de água. A velocidade de reação é comparável à velocidade da reação com os álcoois primários, porém muito menor do que com as aminas, esta reação é utilizada para geração de espumas ou poliuretanos com ligações cruzadas.

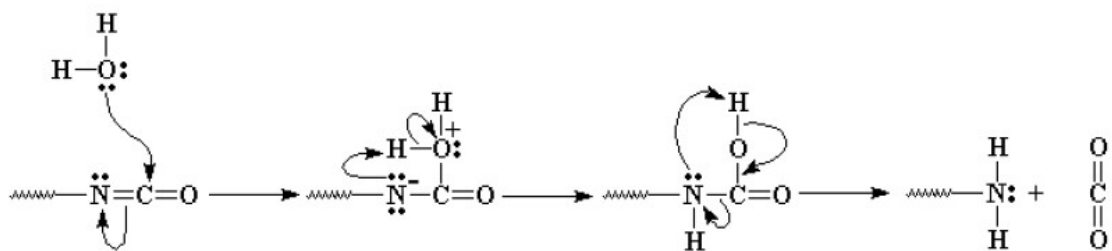


Figura 18- Reacção secundário de um isocianato com água

A reacção entre isocianatos e água é a reacção secundária mais importante que deve ser evitada ou minimizada devido à elevada formação da ureia, que reduz a massa molar do PU, exceto se o desejado for um polímero com alto teor de poliureia (Randall e Lee, 2002) (Lima, 2007) (Cherng et al., 2013). Esta reacção tem grande importância na fabricação das espumas de PU, onde o dióxido de carbono formado é usado na expansão destas espumas (Tiarks et al., 2001) (Król, 2007). Existem também algumas **reações secundárias** que podem contribuir para o grau de reticulação do polímero, sendo as principais as que se seguem :

- **Reações com ureias e uretanos**

Os hidrogénios dos grupos uretano e ureia podem reagir com excesso de NCO formando ligações cruzadas tipo alofanato e biureto. Estas reacções são reversíveis e ocorrem em temperaturas elevadas (>100°C), ou a temperaturas inferiores na presença de alguns catalizadores.

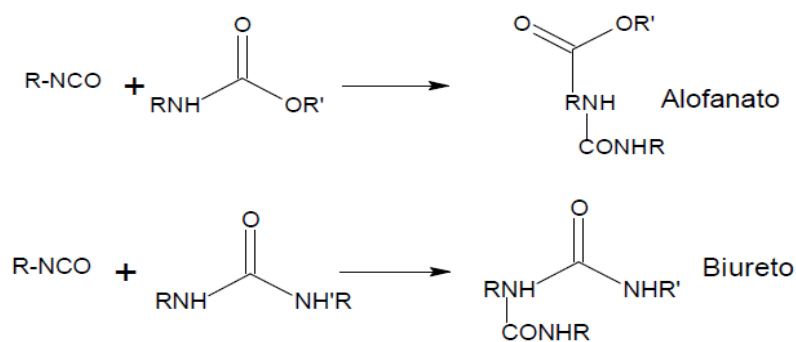
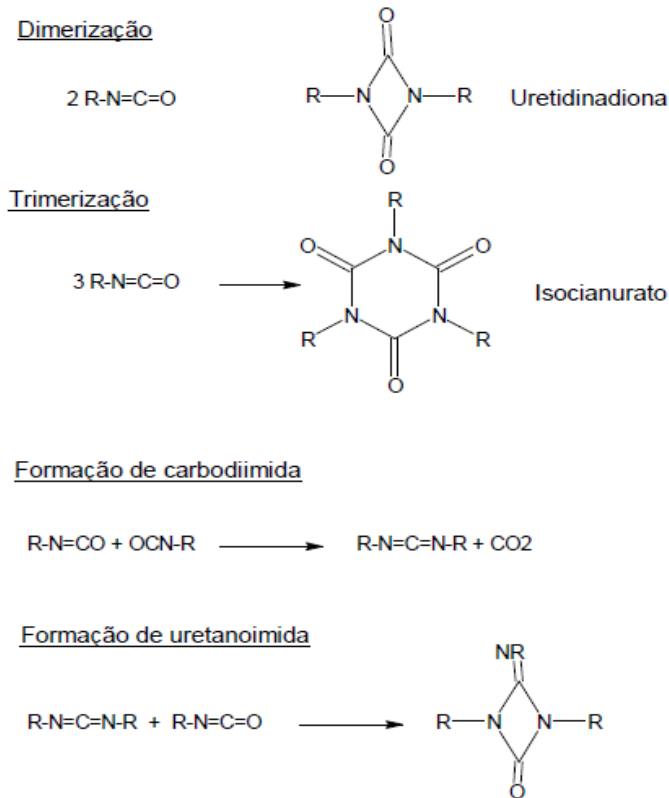


Figura 19- Reações de formação de Alfanato e Biureto.

- **Reações de condensação**

Os isocianatos também podem reagir entre si formando dímeros, trímeros, polímeros, carbodi-imidas e uretano-imidas. A dimerização do isocianato deve ser conduzida em temperaturas baixas devido à sua instabilidade térmica, o que explica porquê a dimerização dos isocianatos é limitada aos mais reativos, como os isocianatos aromáticos. A trimerização dos isocianatos é de grande importância comercial, principalmente a do MDI para formar poli-isocianuratos muito utilizados nas espumas rígidas.



**Figura 20-** Reações de condensação dos isocianatos.

Em certas condições reacionais de temperatura, e na presença de catalisadores, os isocianatos podem dimerizar e trimerizar. Os dímeros, menos reativos, podem, no entanto reagir com os álcoois dando origem a alofanatos ou com os grupos amins dando origem a biuretos. Na reação de trimerização forma-se o anel isocianurato o qual pode contribuir de forma significativa para o grau de ramificação do poliuretano

### 6.2.2 Polióis

Os dois principais tipos de polióis usados na produção de poliuretano são poliéster polióis e poliéter polióis. Os poliéter são normalmente usados na fabricação de espumas rígidas, semi-rígidas, flexíveis e vedantes enquanto que os poliéster são usados sobretudo para a produção de elastómeros, revestimentos e fibras têxteis. A estrutura dos polióis envolvidos na formação de um poliuretano é um fator determinante na estrutura molecular que o polímero apresentará, a qual por

sua vez condiciona as propriedades macroscópicas do poliuretano nomeadamente a sua dureza, rigidez, resistência química, alongamento, etc. Neste caso em concreto o poliól usado para a produção de um adesivo de poliuretano, é um composto natural - a Lenhina.

## 7. A Lenhina como adesivo

A lenhina tem sido estudada como um adesivo à mais de 100 anos, mas há apenas algumas aplicações industriais. A razão para o interesse atual é a alta disponibilidade e o baixo preço de lenhina. O facto da lenhina ser a cola natural das plantas e apresentar um carácter fenólico, torna as lenhinas atrativas para o desenvolvimento de materiais poliméricos.

A utilização da lenhina como um monómero para síntese de poliuretano têm dois tipos de abordagem:

- Utilização direta da lenhina sem qualquer modificação química, sozinha ou em combinação com outros polióis.
- Lenhina quimicamente modificada.

A Lenhina tem locais menos reactivos no anel aromático do que os fenóis, e o impedimento estereoquímico devido à sua estrutura macromolecular, o que dificulta ainda mais a sua reatividade. A baixa reactividade leva a um cura lenta, causando problemas em aplicações, em que a velocidade de cura é um parâmetro crítico.

A maioria das tentativas industriais utiliza a lenhina para adesivos de madeira, baseados na substituição das resinas fenol-formaldeído ou ureia-formaldeído.

Modificações tais como fenolização, metilação, desmetilação têm mostrado ter um efeito positivo sobre a reactividade de lenhina, e assim pode-se fabricar adesivos para aplicações específicas. Metilação e fenolização são as modificações industrialmente mais interessantes dado o seu baixo custo. A baixa reatividade da lenhina foi parcialmente ultrapassada pela utilização de lenhinha pré-metilada nas resinas sintéticas de fenol-formaldeído. A utilização da forma pré-metilada da lenhina, na presença de fenol-formaldeído sintético e pMDI é considerado como um dos maiores passos em frente no domínio da adesivos de lenhina. Neste caso, parte da reação com formaldeído é realizada antes de ser adicionado à resina de fenol-formaldeído. Na reação principal, os grupos hidroximetil são incorporados nos anéis aromáticos de lenhina para aumentar a reatividade da molécula (Pizzi 2006). A reatividade da lenhina na metilação também depende do processo de produção de pasta, isto é das condições de pH, temperatura, e de pressão (Benar et al., 1999). No mecanismo de fenolização, a quantidade de grupos hidroxilos fenólicos na lenhina é aumentada fazendo reagir com fenol, antes da lenhina fenolizada combinar se com o formaldeído. Os grupos metilo bloqueiam os grupos hidróxilos do anel aromático, que são potencialmente reativos. A reatividade da lenhina e a sua capacidade para reticular podem ser melhoradas por desmetilação dos anéis aromáticos da lenhina. A desmetilação pode ser realizada por enzimas ou por via química usando métodos oxidativos, usando por exemplo a *lacase* ou *peroxidase*.

As resinas que têm formaldeído na sua composição apresentam uma grande desvantagem, já que este se vai libertando lentamente, o que levanta sérias preocupações nível de saúde. Deste modo, neste trabalho pretendeu-se produzir um adesivo livre de formaldeído. O adesivo baseia-se na reação de isocianato polimérico com lenhina pré-metilada no próprio isocianato.

# **Capítulo II**

## **Materiais e Métodos**

Neste capítulo descreve-se o protocolo experimental utilizado para proceder ao estudo da valorização da lenhina como componente de um adesivo para aglomerados de cortiça, para fabrico de rolhas.

## 1. Matérias-Primas

- Licor Negro:

A Portucel-Soporcel, localizada na Figueira da Foz, utiliza o processo kraft referido no ponto I.3.5.1.2. Concluída a etapa de cozimento, os resíduos químicos e as substâncias dissolvidas formam a solução aquosa que é chamada de licor negro.

O licor negro é uma solução aquosa complexa constituída por vários componentes orgânicos como são a lenhina, polissacarídeos, compostos resinosos de baixa massa molar, e ainda componentes inorgânicos principalmente sais insolúveis. A composição química do licor varia com a espécie de madeira processada que podem ser madeiras *softwoods*, como pinho ou madeiras *hardwoods*, como o eucalipto e das condições de operação da etapa de polpatação. Neste caso a madeira processada pela Portucel-Soporcel é de eucalipto globulus. No licor negro, estão sempre presentes cinco elementos: Sódio (Na), enxofre (S), carbono (C), hidrogénio (H) e oxigénio (O). A análise elementar do licor negro corresponde a percentagem em massa de cada elemento químico presente na massa de sólidos secos do licor (% SS).

**Tabela 3-** Análise Elementar do licor negro (adaptado Cardoso, M. et al 2006)

<i>Licor Negro</i>		
Elemento	Símbolo	% SS
Carbono	C	34-39
Oxigénio	O	33-38
Sódio	Na	37-25
Enxofre	S	3-7
Hidrogénio	H	3-5
Potássio	K	0,1-2
Cloro	Cl	0,2-2
Azoto	N	0,002-2

- Metileno Difenil Diisocianato Polimérico (pMDI);
- 1,4-biciclo [2,2,2] octano 97% (DABCO), Acrós;
- Tetrahidrofurano, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, Fisher;
- Aglomerado de Cortiça fornecido pela Cork Supply



## 2. Métodos

### 2.1. Extração e Purificação da Lenhina

A partir de amostras de licor negro, desenvolveu-se uma metodologia experimental para a extração química da lenhina a partir do licor negro. Existem diferentes tipos de extração de lenhinas, e nenhum deles permite obtê-la como ela se encontra estruturalmente no vegetal, há sempre interferência entre os procedimentos de extração química e a estrutura da lenhina *in situ*. Um bom método de extração deve eliminar os extrativos da madeira sem alterar significativamente a lenhina.

O licor negro foi sujeito a um processo de filtração, usando uma solução aquosa de  $H_2SO_4$  até um pH de 2. A água é usada para separar a parte hidrofóbica da hidrofílica. A fracção de lenhina hidrofóbica é aquela que se pretende para prosseguir o trabalho. Para se obter lenhina purificada, procedeu-se a uma extração soxhlet como o objectivo de remover os extrativos da lenhina. De seguida apresenta-se o protocolo utilizado.

#### Protocolo Experimental da extração e purificação da Lenhina:

1. Pesar o licor negro;
2. Adicionar  $H_2SO_4$  20% (v/v) a água destilada com agitação rápida, até pH 2;
3. Filtrar a solução usando filtro de acetato de celulose, Whatman nº 4 (20-25 $\mu$ m). A filtração decorre num sistema de montagem igual ao da figura 21;

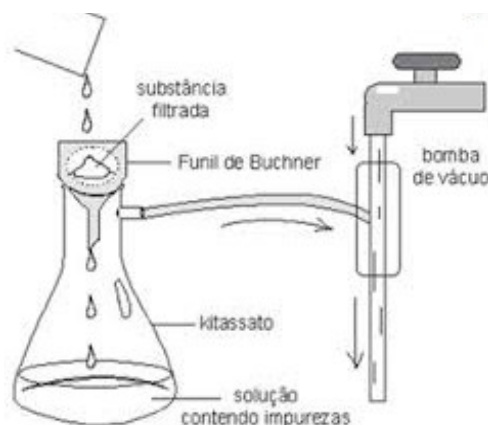


Figura 21- Esquema de montagem da filtração

4. Liofilizar o filtrado;
5. Extrair as amostras liofilizadas de lenhina em Soxhlet, com solvente n-pentano durante 6 horas, de acordo com a montagem da figura 22.



**Figura 22-Montagem Soxhlet**

6. Lavar e filtrar o precipitado com solução aquosa a pH 2;
7. Secar na estufa;
8. Conservar a lenhina no frigorífico a 4°C.

## **2.2 Preparação dos Adesivos**

### **2.2.1 Reação de Polimerização**

Os adesivos de poliuretano foram preparados através da mistura de dois componentes, a lenhina, e um isocianato, neste caso o pMDI. Os ensaios foram realizados com misturas cuja razão molar NCO/OH foi variada, na ausência e presença de catalisador. Esta razão molar foi determinada através da relação mássica, partindo do princípio que existem 30 g de NCO por cada 100 g de pMDI e os 10 g de grupos OH por cada 100 g de lenhina.

Antes de dar início os ensaios, foram estabelecidos alguns parâmetros que contribuem para as características dos adesivos.

- **Rácios molares de OH:NCO a testar:**

**Tabela 4-** Rácios OH:NCO

<i>Rácios OH:NCO</i>
1:3
1:5
1:9
1:12
1:14

- **Catalisador:** Foram feitos ensaios sem catalisador e com catalisador (0,5 %, 1% e 2% (m/m)).
- **Tempo de Reação:** Estabeleceu-se 2 horas como tempo limite para a reação ocorrer.
- **Temperatura:** Os ensaios foram feitos a 70°C, de modo a favorecer a polimerização.

As misturas foram feitas em copos esterilizados de polipropileno, e sujeitas a agitação magnética numa placa magnética de aquecimento.

### 2.2.2 Ensaios de Viscosidade de adesivos

A colagem apenas pode ser efetuada se tanto a adesão como a coesão contribuírem para a resistência final da ligação. É necessário um conhecimento do comportamento da interface cortiça/adesivo para se otimizar a adesão da ligação. As moléculas dos adesivos têm que dispersar à superfície e no interior do granulado de cortiça para que as forças de atração intermoleculares ocorram entre os adesivos e a estrutura da própria cortiça. Assim torna-se de extrema importância caracterizar o comportamento dos adesivos, que neste caso em concreto é a determinação da viscosidade. A viscosidade mede a capacidade e a resistência de um determinado fluido.

Nestes ensaios, começou-se por dissolver o máximo de lenhina possível em pMDI, o que resultou numa solução de 20% (m/v) de lenhina. A lenhina foi dissolvida durante 3 horas com forte agitação magnética. De modo a garantir que toda a lenhina estava dissolvida em pMDI, centrifugou-se esta solução e retirou-se o sobrenadante. Partindo desta solução mãe, foram realizadas várias misturas de lenhina dissolvida em pMDI. As soluções produzidas apresentam-se na tabela 5.

**Tabela 5-** Concentrações das soluções concentradas de lenhina em pMDI

<i>Soluções % (m/v)</i>
5
10
15
20
25

Estas soluções foram sujeitas a agitação magnética durante a noite. No dia seguinte, as amostras foram retiradas da agitação, e submetidas o mais rápido possível a leituras de viscosidade. Para isso foi usado um viscosímetro rotacional (figura 23), que mede a viscosidade através da rotação impressa ao *spindle*. As leituras da viscosidade foram feitas em triplicado para cada um dos adesivos, e sempre nas mesmas condições, isto é, a mesma velocidade do *spindle* e uma temperatura fixa de 25°C.



**Figura 23-** Foto do viscosímetro usado para as medições de viscosidade dos adesivos.

A calibração deste aparelho foi realizada utilizando um padrão de viscosidade (figura 24), a 25°C.



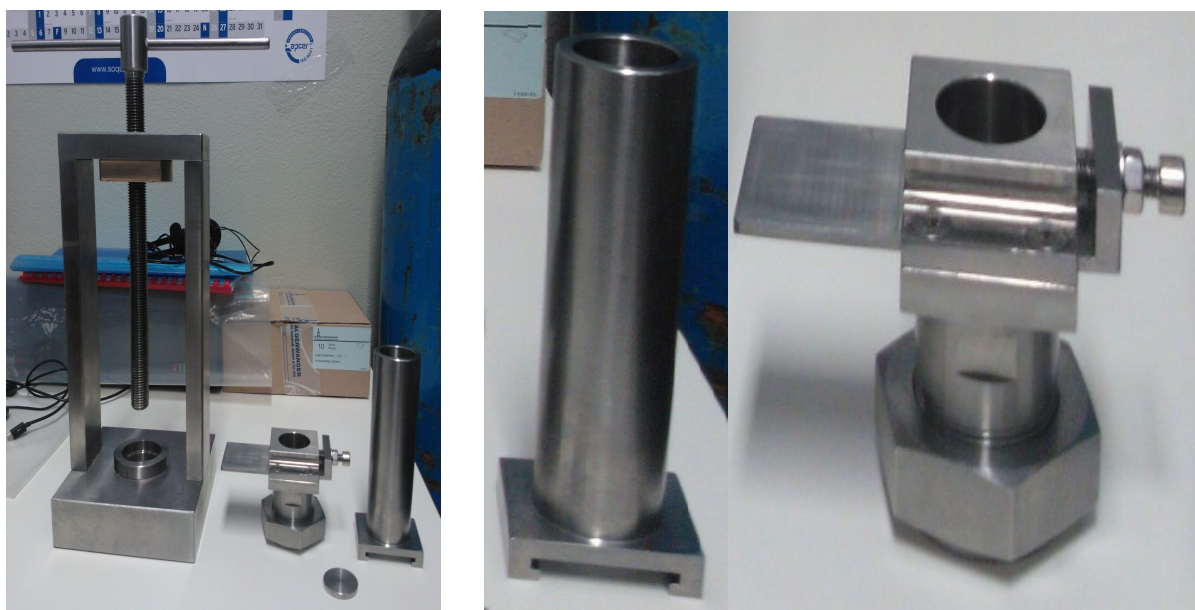
**Figura 24-** Foto do padrão de viscosidade utilizado na calibração do aparelho.

### 2.2.3 Fabrico de Rolhas

Para o fabrico das rolhas foi utilizado granulado de cortiça enviado pela Cork Supply. Por cada rolha fabricada foi usada uma proporção de 8 g de granulado por cada 2 gramas de adesivo. O molde e prensa utilizados foram especificamente desenhados e fabricados em aço 310, permitindo a fabricação de rolhas com 29 mm de diâmetro e 45 mm de comprimento.

#### **Para o fabrico de uma rolha foram efetuados os seguintes passos:**

- Pesar 8 g de granulado de cortiça num copo de plástico;
- Adicionar 2 g do adesivo a testar no mesmo copo de plástico;
- Agitar vigorosamente a mistura granulado de cortiça e adesivo, com o auxílio de uma vareta de vidro;
- De seguida verter esta mistura para o molde utilizado e construído para este efeito, como se mostra na figura 25. Para introduzir o granulado encaixa-se a peça A na B, e através dela com auxílio de um funil introduz-se a mistura. Introduce-se o conjunto na prensa, e pressiona-se até uma determinada medida;
- Retirar da prensa, desencaixar as peças A e B, fazer deslizar a lamina do molde que irá cortar o excesso da mistura;



**Figura 25-** Conjunto de peças correspondentes ao molde e prensa.

- De seguida o sujeita-se o molde a um ciclo térmico , 45 minutos a 100°C e 15 minutos a 60°C para promover a policondensação;
- Deixar o molde a arrefecer durante 30 minutos;

- Desenformar e retirar a rolha com o auxílio da prensa.

Numa primeira fase deste trabalho, optou-se pela não utilização de solventes. Deste modo as rolhas produzidas contém adesivos que na sua formulação base apresentam lenhina dissolvida a 20% em pMDI. Para além desta formulação base, foi testado também o efeito de catalisador a 1% (m/m), e a substituição de lenhina por um diól, neste caso polietilenoglicol (4000 g/mol), para avaliar o efeito aglomerante estabelecido entre aglomerado-adesivo. Numa fase posterior testou-se então o efeito de solvente com intuito de incorporar a maior quantidade de lenhina possível. Foram feitos testes de dissolução da lenhina em 6 solventes escolhidos: Água, Acetona, Etanol, THF, 1,4-Dioxano e DMSO. Os únicos solventes que dissolvem a lenhina completamente são o THF e DMSO, perante este facto elegeu-se o THF como solvente. De seguida foram feitos ensaios gradativos de lenhina em THF de 10%-80% (m/v). Para o fabrico das rolhas com solvente, partiu-se de uma formulação em que a base é uma solução de 80% lenhina dissolvida em THF, que posteriormente se junta ao pMDI.

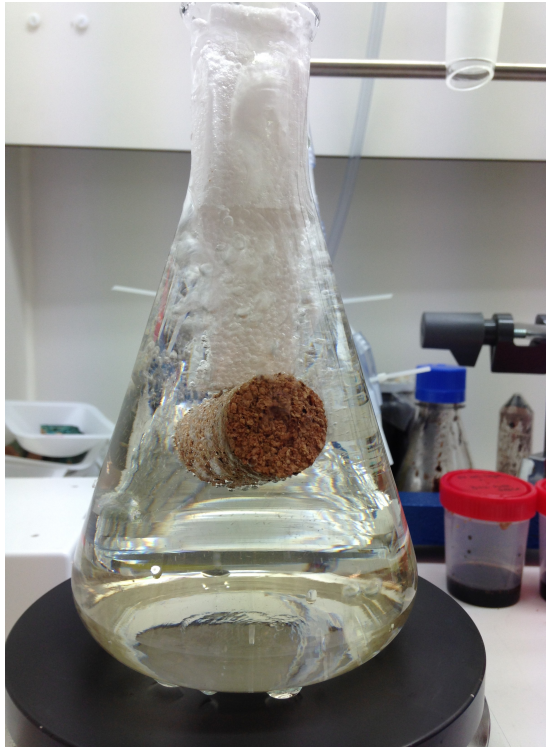
## **2.2.4 Avaliação da Qualidade das Rolhas**

### **2.2.4.1 Visual**

A cortiça é um material de origem vegetal e durante o processo de fabrico de rolhas estas podem sofrer alterações na sua forma e adquirir defeitos naturais. Por isso após desenformar a rolha do molde, é necessário confirmar e analisar a rolha de modo a detetar defeitos que possam pôr em causa a qualidade da rolha. Verificar a sua consistência e maleabilidade, a compactação do aglomerado e também a eficácia da difusão do adesivo por efeito de temperatura.

### **2.2.4.2 Ensaios de Fervura**

Estes ensaios consistem basicamente em fazer a imersão das rolhas em água limpa fervente, a 100°C. Introduce-se a rolha num erlenmeyer ou balão volumétrico, como se pode ver na figura 26. Estes ensaios têm a duração de 1 hora. De seguida deixa-se a rolha secar na estufa de um dia para outro, a uma temperatura de 40 °C.

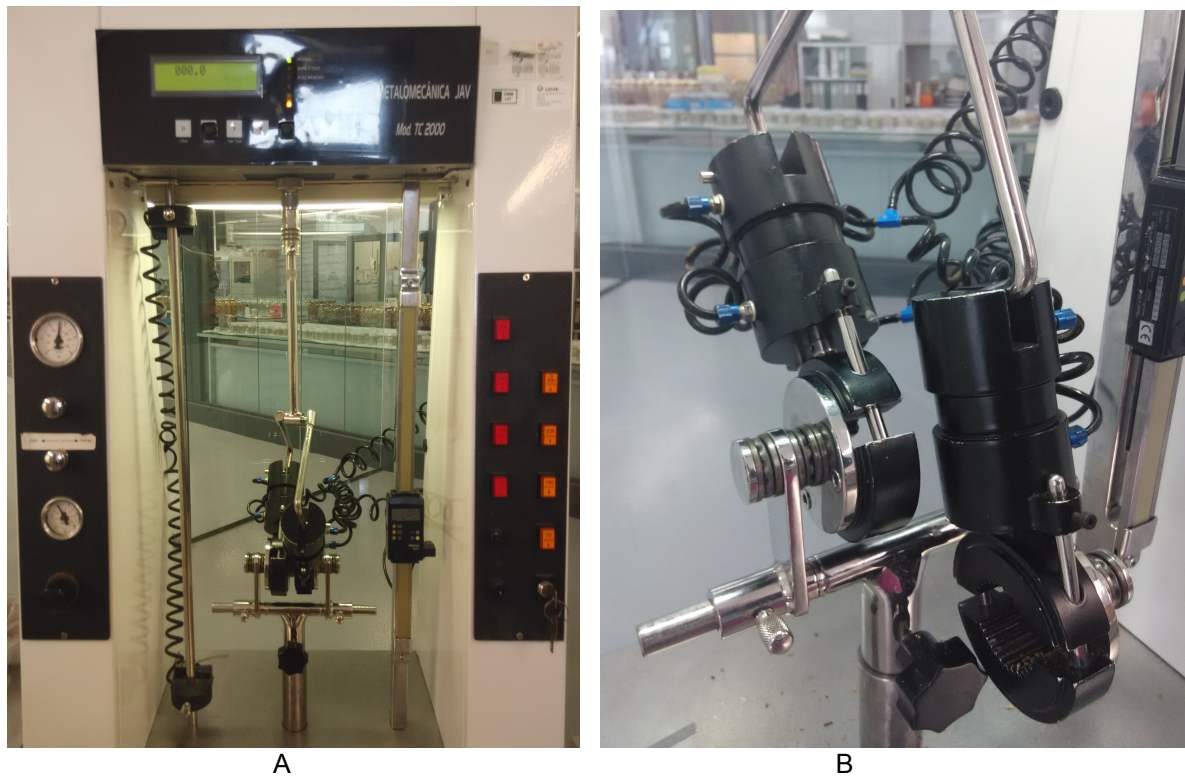


**Figura 26-** Ensaio de fervura da rolha

### 2.2.4.3 Ensaio de Torsão

Um ensaio de torção é uma força aplicada no sentido da rotação de um determinado corpo ou material que se pretende caracterizar.

A máquina de Torção que se utilizou nestes ensaios apresenta-se na figura 27.



**Figura 27-** A: Equipamento utilizado para os testes de torção; B: Peça do equipamento para encaixe do corpo a testar.

A máquina de torção utilizada possui uma cabeça giratória e outra fixa, entre as quais é colocado o corpo a testar. No entanto, antes de colocar a rolha, é necessário medir o diâmetro da rolha antes de cada ensaio e colocar esse valor no programa de aquisição de dados do equipamento. Para tal usou-se uma craveira digital que se mostra na figura 28.



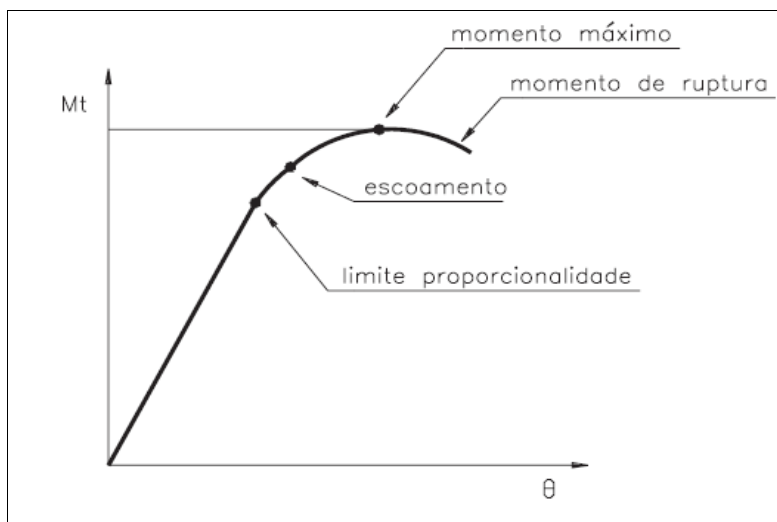
**Figura 28-** Craveira Digital Digimatic

Na extremidade giratória é aplicada o momento de torção através de um braço metálico móvel que o equipamento possui. O corpo gira no sentido da força, e como a outra extremidade está fixa, ele sofre torção sobre o seu próprio eixo. Se um certo limite de torção for ultrapassado, o corpo parte.



Este equipamento fornece vários parâmetros importantes tais como: a força máxima, o deslocamento, ângulo de torção e por fim a tensão de corte.

O material testado até um determinado ângulo apresenta um aumento proporcional do momento de torsor, até que se atinge um momento torsor máximo. A partir deste ponto o momento torsor diminui até alcançar o ângulo de torção máximo. A medida de deformação do material é dado pelo ângulo de torção. A relação entre o momento torsor e o ângulo de torção num ensaio típico encontra-se representada na figura 29.



**Figura 29-** Relação momento torção em função do ângulo de torção

Pretende-se deste modo determinar a capacidade da rolha distorcer quando sujeita a um determinado momento de torção, para aplicação em rolhas de cortiça.

# **Capítulo III**

## **Resultados Experimentais**

### **e Discussão**

## 1. Extração e Purificação da Lenhina

O primeiro passo para poder usar a lenhina é o seu isolamento, que se torna difícil, uma vez que o teor de lenhina no licor negro já é relativamente baixo e este polímero encontra-se ligado a polissacáridos. O isolamento deve ser efetuado de modo a não introduzir alterações estruturais na macromolécula.

A lenhina residual da pasta *kraft*, foi extraída em meio ácido, como descrito em II 1.1. Obteve-se um rendimento de 48,5% ligeiramente superior aos apontados na literatura para este método, que se situam na gama dos 33-40% (Jääskeläinen *et al.*, 2003) (Gellerstedt *et al.*, 1994) é muito semelhante ao valor de 50%, apontado para outros processos hidrolíticos modificados. As lenhinas obtidas desta forma estão isentas de polissacáridos, porque as ligações entre a lenhina e os açúcares são facilmente hidrolisadas em meio ácido. Por outro lado pode-se dar o caso da estrutura da lenhina estar alterada, nomeadamente por quebra das ligações éter em meio ácido, provocando, inevitavelmente o fenómeno de despolimerização e aumento do teor de grupos (-OH) fenólicos livres.

A purificação da lenhina foi feita através de uma extração Soxhlet, que permite extrair solutos de sólidos, utilizando um solvente volátil e miscível em água. Esta extração baseia-se na vaporização do solvente, que quando condensado cai sobre a substância sólida, que se encontra dentro do aparelho Soxhlet. Posteriormente, quando o nível do líquido enche o extractor Soxhlet, o líquido desce para o balão onde se encontra o solvente e o processo repete-se. Deste modo, o soluto transfere-se para o solvente.

A escolha do solvente teve em atenção às seguintes características: composto orgânico, baixa temperatura de ebulição, quimicamente inerte. É necessário realçar a possibilidade do solvente poderá afetar a saúde humana. Logo, é também necessário prestar atenção aos efeitos nocivos que o solvente pode causar. Deste modo, o solvente selecionado foi o n-pentano, tendo em conta às suas características e ao facto de ser o composto orgânico utilizado na purificação de lenhina. Durante a extração o solvente, n-pentano adquire um cor amarelada, o que revela que de facto se está a purificar a lenhina retirando os extractáveis. O solvente escolhido apresenta-se como um fator que encarece este processo, deste modo é de interesse pesquisar outros solventes que se apresentem como alternativa.

A Lenhina extraída e purificada apresenta o aspeto que demonstrado a figura 30.



Figura 30-Lenhina *kraft* extraída e purificada em laboratório.

## 2. Adesivos

### 2.1 Preparação dos Adesivos

É sabido que a razão molar dos grupos reativos OH:NCO, influenciam fortemente as propriedades dos adesivos, nomeadamente no peso molecular do polímero, resultante da reação entre os monómeros.

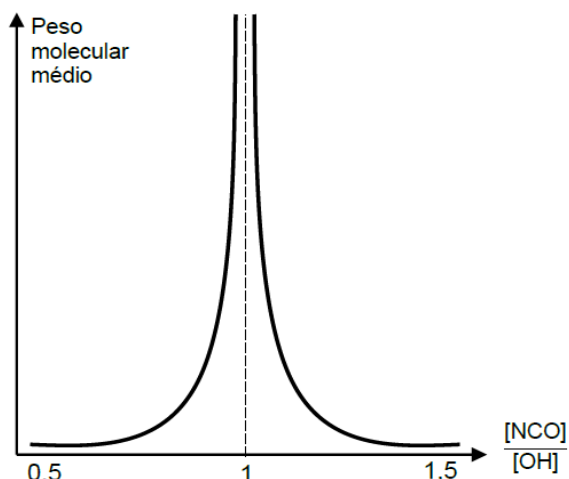
Na tabela 6, apresentam-se as observações verificadas, de acordo com a variação de alguns parâmetros em função da razão molar OH:NCO, como se explica no método II 2.2.1.

**Tabela 6-** Registo dos rácios OH:NCO, condições e observações experimentais.

<i>Rácio OH:NCO</i>	<i>Catalisador (g)</i>	<i>Condições mistura</i>	<i>Observações</i>
1:3	Sem catalisador	Repouso durante 30 minutos a 70°C; De seguida colocaram-se em agitação durante mais 2h a 70°C;	Durante o aquecimento não se observa um aumento de viscosidade, nem um aumento da solubilidade da lenhina no pMDI. O rácio que apresenta maior viscosidade é o de 1:14
1:5			
1:9			
1:12,5			
1:14			
1:3	0,05%	Adicionou-se o catalisador, e deixou-se em repouso durante 30 minutos a 70°C; De seguida colocaram-se em agitação durante mais 2h a 70°C;	As observações são semelhantes aos ensaios sem catalisador. Sem alterações quanto à viscosidade e solubilidade da lenhina.
1:5			
1:9			
1:11			
1:14			
1:5	0,5%		
1:9			
1:12			
1:14			
1:5	2%		
1:9		≈ 6min após tirar a mistura da placa, esta ficou bastante viscosa. Notou-se também que o pMDI ficou com uma cor mais acastanhada. No dia seguinte este rácio estava quase sólido.	
1:11		Sem alterações quanto à viscosidade.	
1:14			
1:5		1%	As observações são idênticas ao ensaio com 2% de catalisador

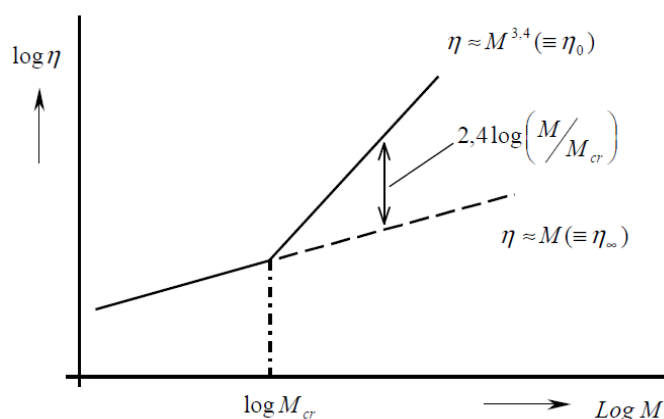
A viscosidade dos adesivos aumenta quando se adiciona catalisador à mistura lenhina-pMDI. Esta observação verifica-se para 1% e 2%, sendo que é de todo interesse utilizar a menor quantidade possível de catalisador. De acordo com a experiência realizada, o rácio 1:5 e 1:9 com 1% (m/m) são os únicos onde há uma alteração de viscosidade, durante as 2h30 de reação. Todos os outros adesivos desenvolvidos apresentam um comportamento similar independentemente da sua formulação. Deste modo o rácio escolhido é 1:5 com 1% de catalisador, já que é aquele que maximiza o peso molecular do polímero e apresenta a menor quantidade de catalisador.

No entanto, da literatura sabe-se que o peso molecular máximo é obtido quando os dois grupos reativos existem em quantidades equimolares. Assim, um pequeno excesso de um dos reagentes diminui drasticamente o peso molecular (Ionescu, A. M 2005). Esta influência encontra-se representada na figura 31.



**Figura 31**-Efeito da razão [NCO]/[OH] no peso molecular médio de poliuretanos.

Quanto maior for o peso molecular do polímero, maior a viscosidade este irá apresentar. A influência da peso molecular na viscosidade, esta representada na figura 32.



**Figura 32**-Variação da viscosidade em relação a peso molecular de um polímero

## Onde:

$\eta$ - Viscosidade;  
 $\eta_0$ - Viscosidade Newtoniana;  
 $\eta_\infty$ -Viscosidade com emaranhamento molecular;  
M- Peso Molecular do polímero;  
MCR- Peso Molecular crítico do polímero;

Na primeira região, a viscosidade Newtoniana é representada por  $\eta_0$ , e na segunda por  $\eta_\infty$ . A razão  $\eta_0 / \eta_\infty$  aumenta com a peso molecular do polímero e com a concentração. Assume-se que a influência do peso molecular na viscosidade começa quando  $M = M_{cr}$  onde  $\eta_\infty$  representa a condição na qual as moléculas estão emaranhadas (Ionescu, A. M, 2005). Os polímeros caracterizam-se por apresentarem um comportamento intermediário entre o sólido elástico e o líquido viscoso, dependendo da temperatura e tempo da reação.

## 2.2 Ensaio da Viscosidade

Os ensaios foram efetuados durante três dias seguidos de duas em duas horas, e depois repetiram se os mesmos ensaios noutros dois dias, efetuando leituras de hora a hora, com o objetivo de definir uma cinética de reação. Para tal, preparou-se diferentes concentrações de Lenhina em pMDI que ficaram a agitar durante a noite. No dia seguinte parou-se a agitação, seguindo-se uma centrifugação. Retirou-se o sobrenadante destas misturas, e foi esse sobrenadante que foi sujeito a medição da viscosidade.

Os gráficos que se apresentam neste capítulo, visam perceber a influência da concentração na viscosidade, e o desenvolvimento da viscosidade ao longo do tempo. Para uma melhor análise todos os gráficos apresentados são gráficos comparativos. Todas as tabelas dos resultados obtidos de hora a hora encontram-se em anexo A.

As representações gráficas têm por base as leituras médias de viscosidade recolhidas para cada concentração ao longo do tempo, no mesmo dia. Também se fez representar nestes gráficos um desvio padrão associado ao valor da viscosidade média.

- **1º Ensaio :**

**Tabela 7-** Registo de valores usados na preparação de diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Massa Lenhina (g)</i>	<i>Volume pMDI (mL)</i>
5	2,0640	40
10	4,0814	40
15	6,0067	40
20	8,0631	40
25	10,0413	40

## Dia 1

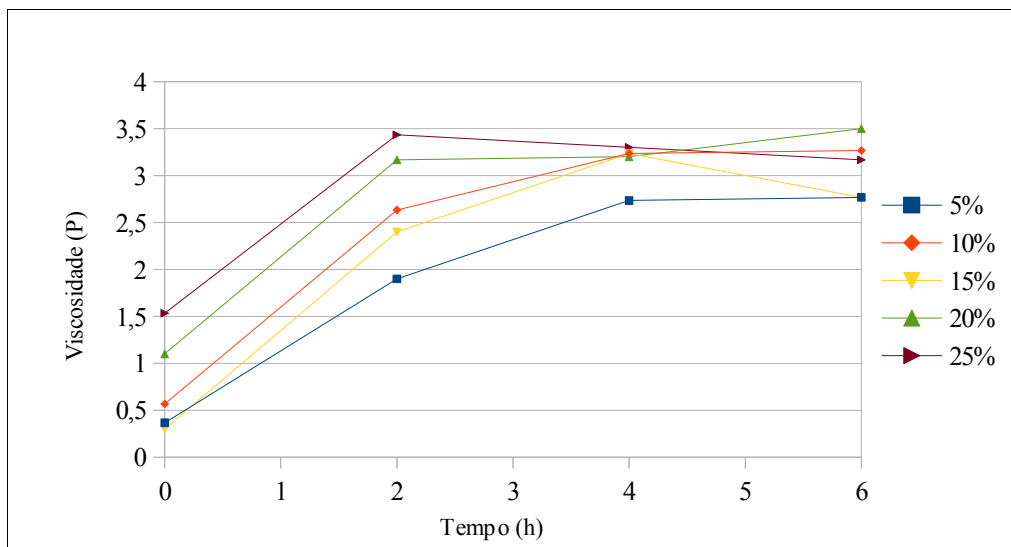


Figura 33\*- Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 1.

## Dia 2

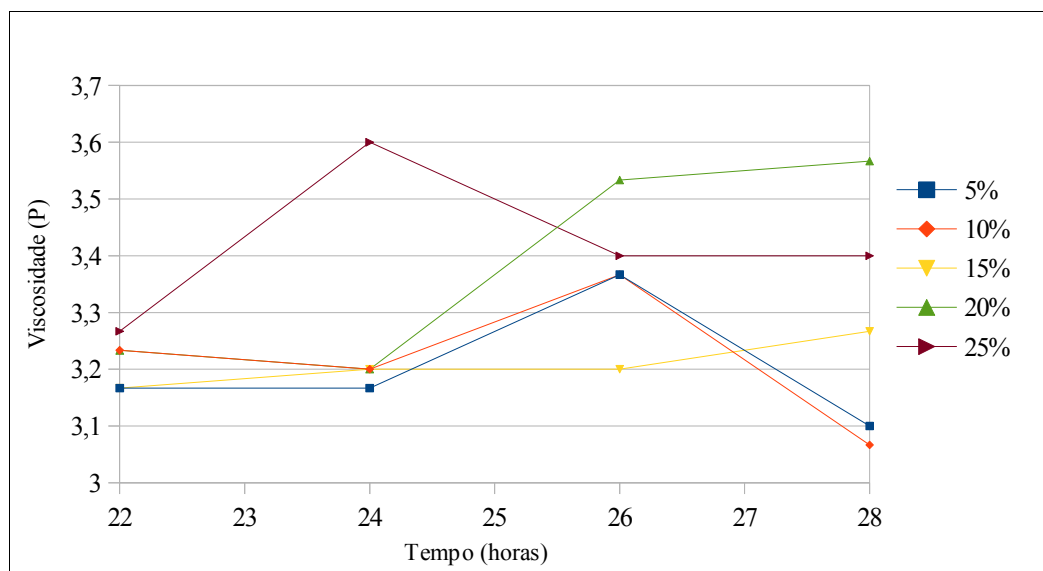
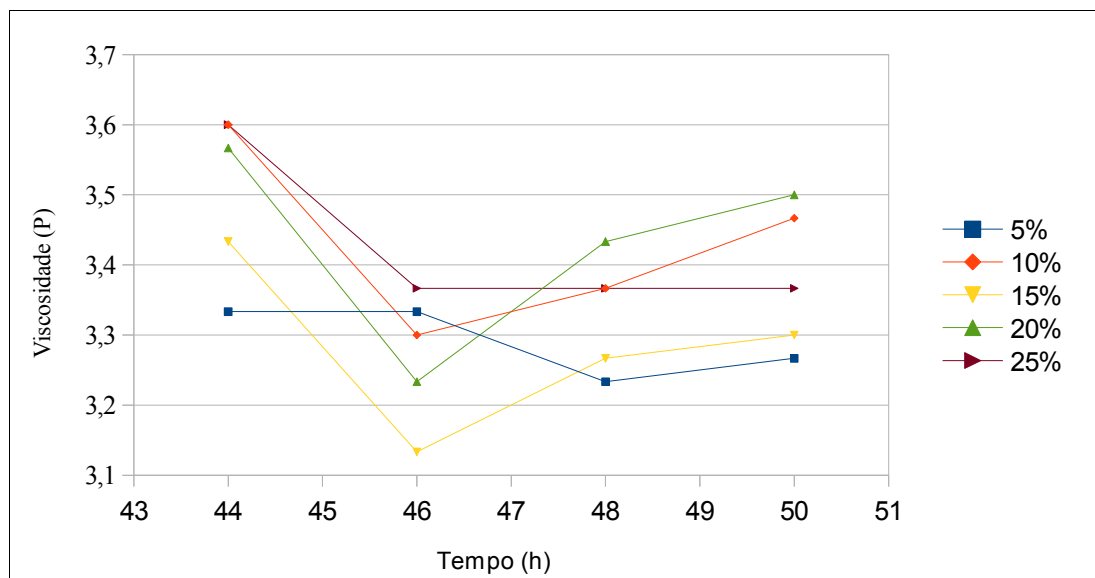


Figura 34\*- Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 2.

\* As linhas que unem os pontos experimentais não têm significado físico, servem somente para ajudar a leitura do gráfico.

### Dia 3



**Figura 35\*** -Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 3.

Após este ensaio, verifica-se que de um modo geral a viscosidade aumenta com a concentração de lenhina e também com o tempo. No entanto alguns pontos experimentais não obedecem a esta lógica. Verifica-se também que com o passar do tempo a variação da viscosidade vai sendo cada vez menor para cada adesivo. A viscosidade ao fim de três dias varia entre 3,27-3,47 P para os adesivos de Lenhina.

- **2º Ensaio :**

Para este novo ensaio foram feitos novos adesivos, mas com as mesmas concentrações do 1º ensaio (tabela 8).

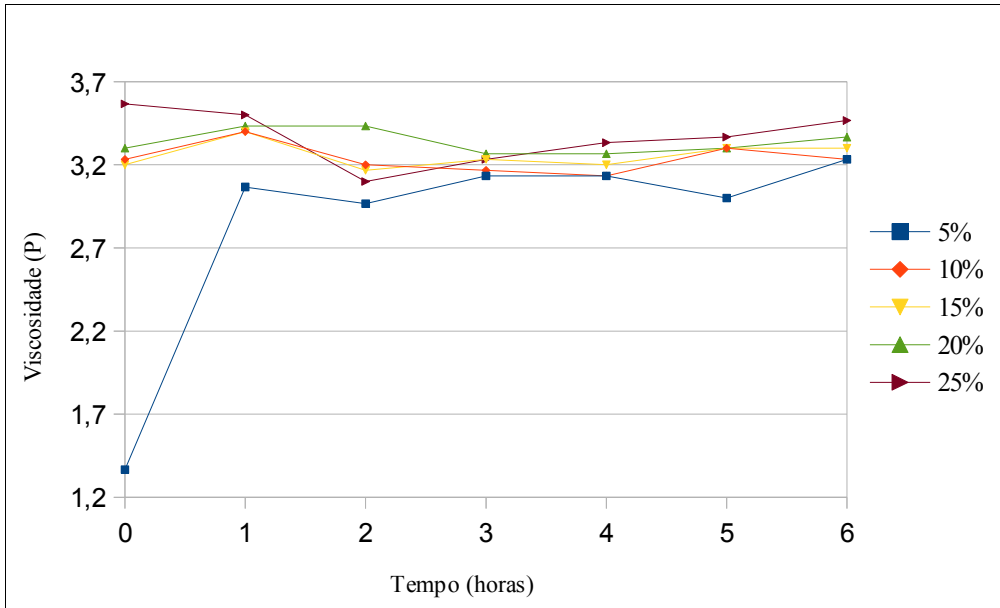
**Tabela 8-** Registo de valores usados na preparação e massa de sólidos das diferentes soluções concentradas de lenhina

<i>Soluções</i>	<i>Massa Lenhina (g)</i>	<i>Volume pMDI (mL)</i>
5	2,0315	40
10	4,0338	40
15	6,0217	40
20	8,0895	40
25	10,0408	40

As leituras de viscosidade neste ensaio foram feitas de hora a hora. Os dados experimentais foram representados da mesma forma que os do 1º Ensaio, para se poder comparação entre os dados.

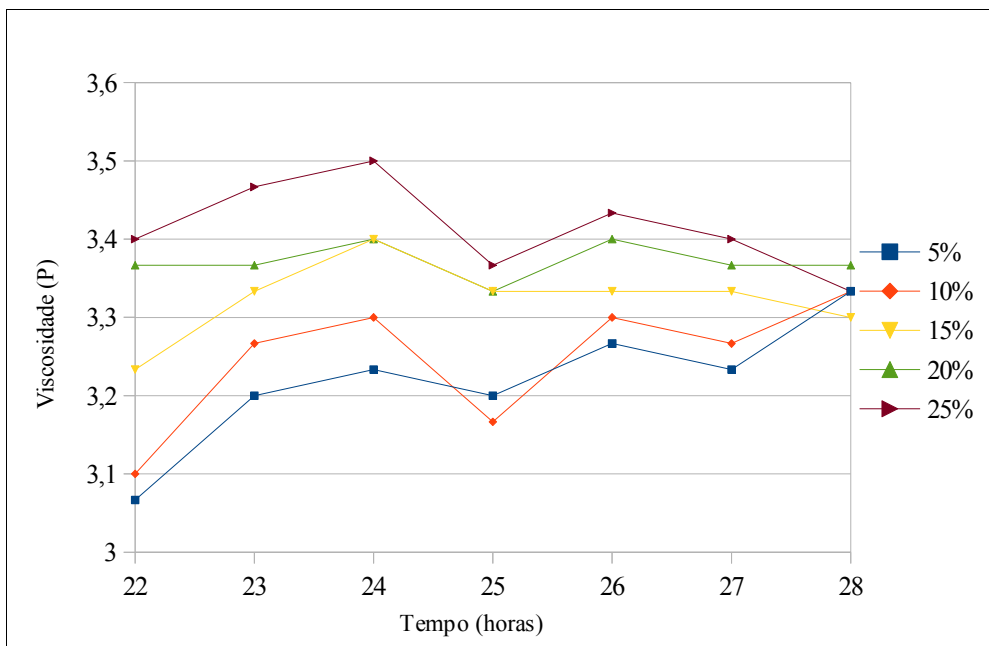


## Dia 1



**Figura 36\***-Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 1, no 2ºensaio.

## Dia 2

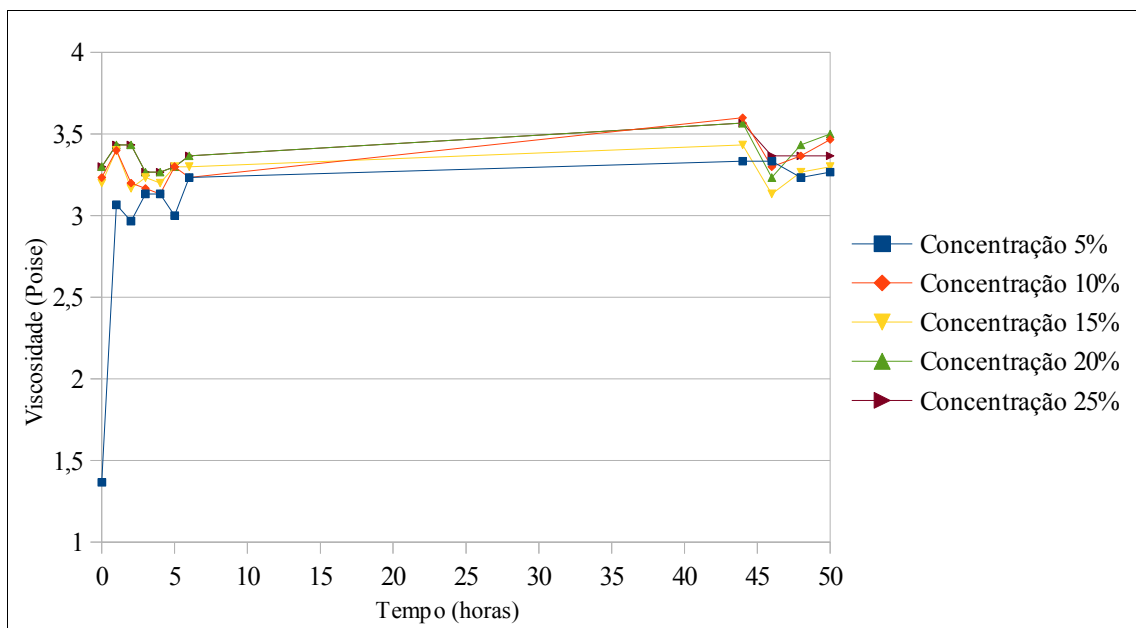


**Figura 37\***-Representação gráfica da viscosidade média das diferentes soluções concentradas de lenhina durante o dia 2.

As observações deste 2ª ensaio são semelhantes ao 1º ensaio. No entanto, neste ensaio verifica-se de um modo mais evidente a semelhança do desenvolvimento da viscosidade em função do tempo, para os diferentes adesivos.

\* As linhas que unem os pontos experimentais não têm significado físico, servem somente para ajudar a leitura do gráfico.

Por último, representou-se num só gráfico a evolução da viscosidade no primeiro e o último dia, para os diferentes adesivos (figura 38).



**Figura 38\*-** Representação gráfica da viscosidade em função do tempo para o 1º e último dia, para as diferentes concentrações de lenhina.

Constata-se deste modo que o aumento de viscosidade ocorre essencialmente no primeiro dia, seguindo-se uma relativa estabilização da viscosidade para valores 3,30-3,57 P. De um modo geral, a viscosidade aumenta com a concentração de lenhina em pMDI, embora haja exceções à regra.

### 2.3 Fabrico de Rolhas

As rolhas foram todas fabricadas usando a mesma metodologia, já explicitada em II 2.2.3.

O fabrico das rolhas foi feito de um modo sequencial e reproduzível. Deste modo fez-se sempre o adesivo, e imediatamente a seguir aplicou-se no granulado, e procedeu-se a todos os passos como no subcapítulo II 2.2.3.

As rolhas fabricadas são as seguintes:

- Rolhas sem solvente: Foram feitas rolhas com e sem catalisador, e outras em que se substituiu parcialmente a lenhina por um diol.
- Rolhas com solvente: Foram feitas rolhas com um solvente, com intuito de ter uma maior incorporação do produto a valorizar, a lenhina.

## 2.3.1 Rolhas Sem Solvente

### 2.3.1.1 Rolhas Padrão

Foram preparadas três rolhas aglomeradas para comparação de resultados. A primeira designou-se por standard onde foi utilizado uma cola utilizada na indústria corticeira (resina de base poliuretano contendo um diol e MDI). As outras duas, são um rolha somente com aglomerado de cortiça, e outra em que o adesivo é composto na sua totalidade por pMDI. (tabela 9)

**Tabela 9-** Rolhas Padrão

<i>Rolhas</i>
Standard
Cortiça
pMDI

### 2.3.1.2 Rolhas sem Catalisador

Iniciou-se o fabrico das rolhas, com adesivos cuja formulação é a mais simples possível. Adesivos compostos por lenhina dissolvida (20%) em pMDI, adicionado posteriormente diferentes quantidades de pMDI, nas proporções que se apresentam na tabela 10.

**Tabela 10-**Rolhas sem catalisador (m/m)

<i>Rolhas</i>
$m_{\text{lenhina}}: m_{\text{pMDI}}$
20:0
17:3
14:6
11:9

### 2.3.1.3 Rolhas com catalisador

De seguida, procedeu-se ao fabrico de rolhas com adesivos de proporções lenhina: pMDI iguais às anteriores, no entanto estas contam com presença de um catalisador, o DABCO. Este catalisador esta presente em 1% (m/m) do adesivo (tabela 11).

**Tabela 11-Rolhas com catalisador (m/m)**

<i>Rolhas</i>	
$m_{\text{lenhina}}$ $m_{\text{pMDI}}$	DABCO 1% (m/m)
20:0	
17:3	
14:6	
11:9	

### 2.3.1.4 Rolhas com substituição da lenhina por um diol

Decidiu-se fabricar rolhas, substituindo a lenhina por um diol comercial, PEG 400, para avaliar a qualidade da lenhina usada no adesivo, que foi extraída em laboratório.

**Tabela 12-Rolhas com PEG (m/m)**

<i>Rolhas</i>	
$m_{\text{lenhina}}$ $m_{\text{pMDI}}$	PEG 0,5% (m/m)
20:0	
17:3	
14:6	
11:9	PEG 1% (m/m)
20:0	
17:3	
14:6	
11:9	PEG 3% (m/m)
20:0	
17:3	
14:6	
11:9	

### 2.3.2 Rolhas com Solvente

As formulações anteriores de adesivos não são satisfatórias, uma vez que partir de uma solução de 20% de lenhina, é ter uma fraca incorporação deste composto. Assim, partindo deste princípio prosseguiu-se para o fabrico de rolhas com maior quantidade de lenhina, que só se torna possível com a introdução de outro componente, um solvente. O solvente tem por objetivo favorecer a dissolução da lenhina. O componente escolhido foi o THF, que permitiu uma dissolução máxima de 80% (m/v) de lenhina. Pressupõem-se que sendo o THF um solvente bastante

volátil, com ponto de ebulição 66°C, este irá desaparecer, uma vez que a rolha será sujeita a temperaturas na ordem dos 100°C.

**Tabela 13-** Rolhas com solvente

<i>Rolhas</i>
Concentração de lenhina dissolvida em pMDI % (m/m)
40%
60%
80%

## **2.4 Testes Visuais e Fervura**

Todas as rolhas que apresentaram defeitos a nível visual e fervura, que comprometessem a rolha foram rejeitadas para os testes de torção. Procurou-se sempre ter em atenção verificar se as rolhas tinham falhas, ou fendas, ou se até mesmo verificar se tinha havido um bom espalhamento do adesivos apresentavam as dimensões pretendidas.

Todas as rolhas foram sujeitas a testes de água fervente, a 100°C durante 1 hora. Todas à exceção de duas rolhas mantiveram integralmente a sua forma. A rolha constituída apenas por aglomerado de cortiça em contacto com água fervente, desintegrou-se, em contrapartida a rolha com solvente e incorporação de 80 % (m/m) de lenhina em pMDI apresentou alterações na sua forma ao nível do comprimento da rolha.

## **2.5 Testes de Torção**

Pretende-se deste modo determinar a capacidade da rolha distorcer-se quando sujeita a um determinado momento de torção, para aplicação em rolhas de champanhe. De seguida apresentam-se os resultados obtidos neste ensaio.

As rolhas sem solvente foram sujeitas a testes de torção. Os resultados apresentam-se na tabela 14.

**Tabela 14-**Resultados obtidos nos Testes de Torção

<i>Rolhas</i>	<i>DIC (mm)</i>	<i>F (daN)</i>	<i>Deslocamento (mm)</i>	<i>Ângulo de Torção (°)</i>	<i>Tensão de Corte (daN/cm<sup>2</sup>)</i>
Cortiça	26,08	3,1	15,60	57	5,3
Standard	25,72	2,6	45,40	76	6,0
pMDI	26,00	2,5	11,10	54	4,1
20:0	25,31	2,4	41,90	74	5,7
17:3	25,96	8,2	25,40	63	15,6
14:6	25,98	7,9	31,10	67	15,8
11:9	26,04	8,2	28,50	65	15,9
20:0 DABCO 1%	26,00	8,3	33,40	68	16,9
17:3 DABCO 1%	25,16	2,4	35,90	70	5,5
14:6 DABCO 1%	25,70	1,6	28,90	65	3,2
11:9 DABCO 1%	25,92	3,5	29,40	66	6,9
20:0 PEG 0,5%	25,90	2,8	37,30	71	6,0
17:3 PEG 0,5%	25,74	8,2	26,80	64	16,2
14:6 PEG 0,5%	25,63	8,3	25,90	63	16,5
20:0 PEG 1%	25,92	9,9	25,50	63	19,0
17:3 PEG 1%	26,04	5,5	6,30	50	8,4
14:6 PEG 1 %	25,85	9,7	41,90	74	21,5
11:9 PEG 1%	26,03	9,4	23,50	62	17,4
20:0 PEG 3%	25,82	9,6	25,90	63	18,7
14:6 PEG 3 %	25,87	10,7	25,40	63	20,6

As rolhas que apresentam um resultado satisfatório para efeitos de controlo de qualidade, isto é, que se encontram capazes de serem comercializadas são as que apresentam uma Força máxima igual ou superior a 6 daN , e um ângulo de torção superior a 40°. Assim de seguida representou-se graficamente estas duas propriedades em função da lenhina dissolvida, numa tentativa de melhor perceber o comportamento destas propriedades: A Força máxima e o ângulo de Torção. Para uma melhor análise, os rácios testados foram convertidos em concentrações mássicas em percentagem (massa lenhina/massa pMDI). Na tabela 15 apresentam-se as concentrações correspondentes aos rácios testados. Admite-se que o sedimento é desprezável.

Tabela 15- Concentração % (m/m) dos r cios testados

<i>Rácios (massa lenhina dissovida: massa pMDI)</i>	<i>Concentra�o % (massa lenhina<sup>1</sup>/massa pMDI<sup>2</sup>)</i>
20:0	16,3
17:3	16
14:6	15,8
11:9	15,5

- Rolhas sem Catalisador

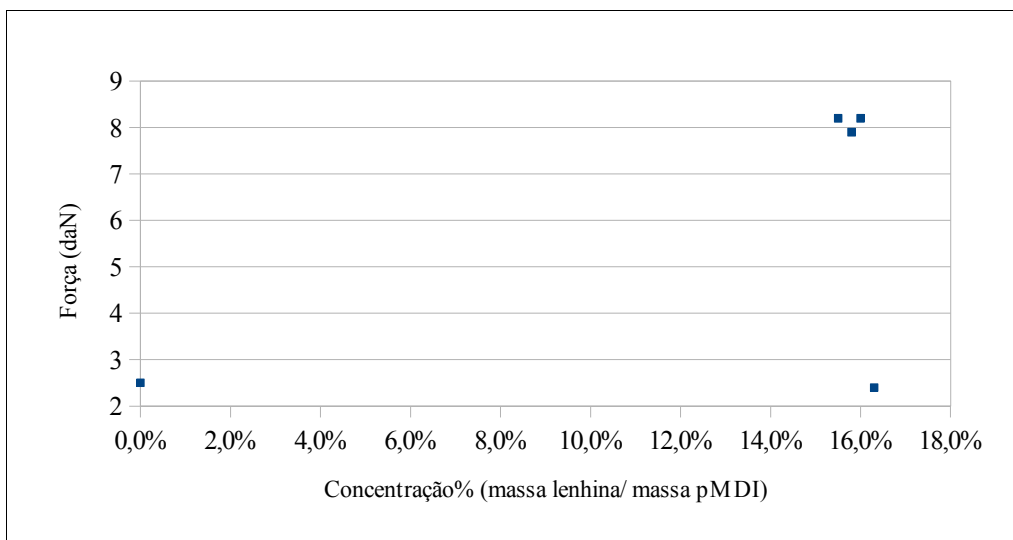


Figura 39- For a M xima em fun o da concentra o de lenhina dissovida para as rolhas sem catalisador.

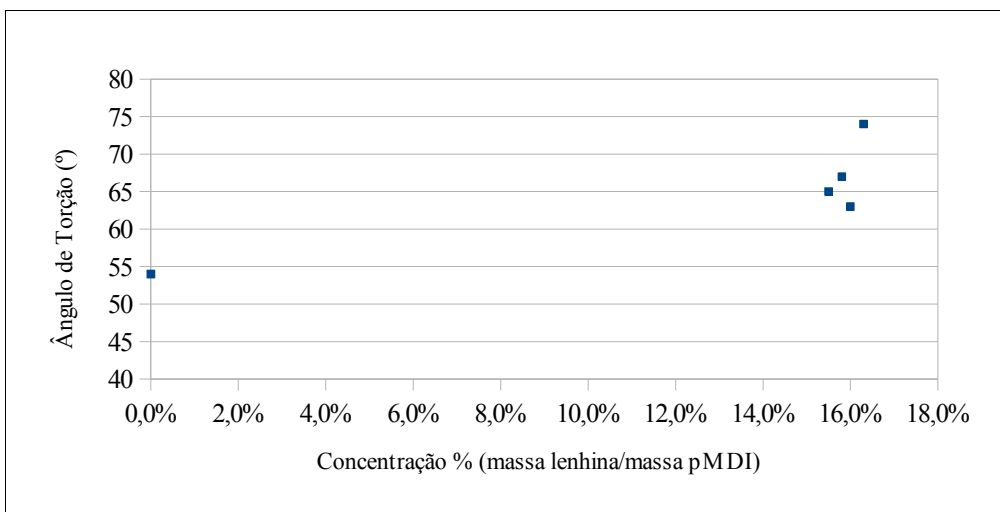


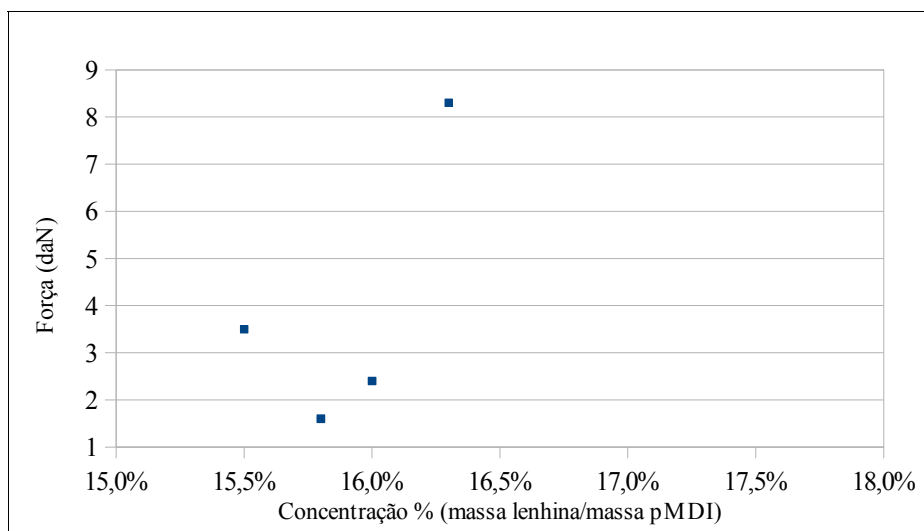
Figura 40-  ngulo de Tor o em fun o da concentra o de lenhina dissovida para as rolhas sem catalisador.

1 Pressupondo que se dissolve toda.

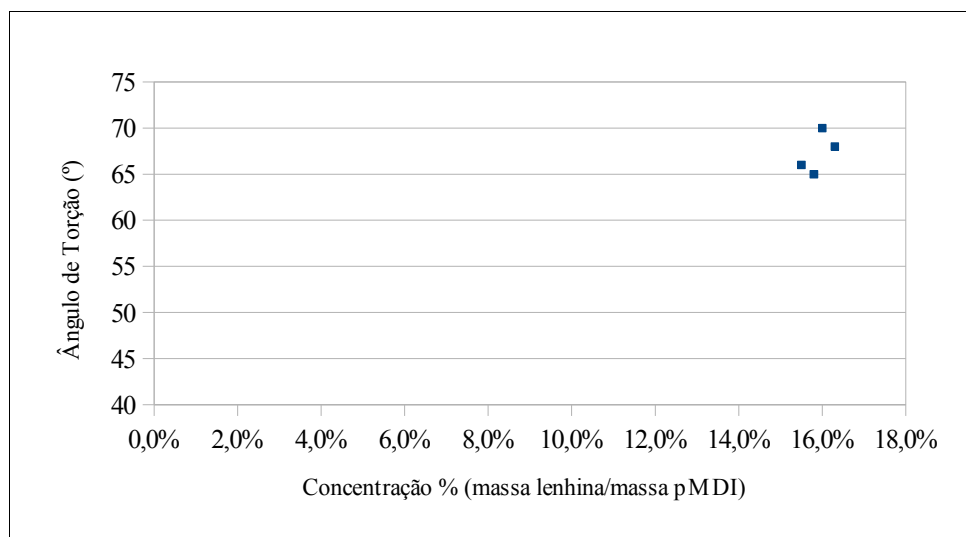
2 Admitindo que n o se perde nenhum no sedimento.

As rolas sem catalisador no que diz respeito à força máxima registada, apresentam valores razoáveis, isto é, acima de 6 daN mas não muito elevados. As únicas exceções são: a rola que têm o adesivo composto somente por pMDI, e a rola com o adesivo que apresenta maior concentração de lenhina. No que diz respeito ao ângulo de torção, todas as rolas apresentam um valor acima dos 40°, que é o pretendido.

- **Rolas com catalisador**



**Figura 41-**Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolas com catalisador.



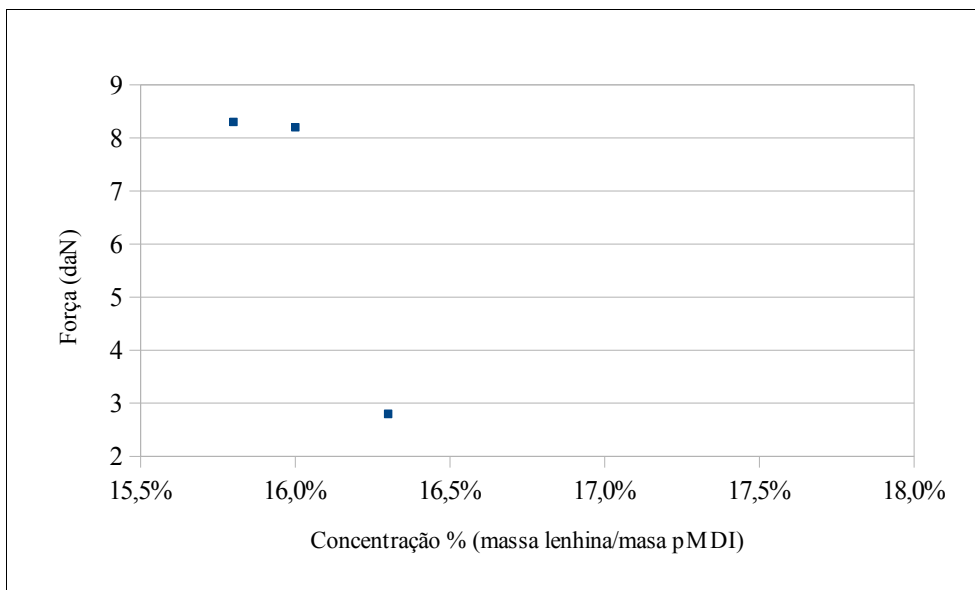
**Figura 42-**Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolas sem catalisador.

As rolas com catalisador apresentam uma performance pior que as sem catalisador, uma vez que só a rola com o adesivo qpresentauma maior concentração de lenhina apresenta uma força máxima acima de 6 daN. Relativamente ao ânflulo de torsão, todas as rolas apresentam um valor superior a 40°.

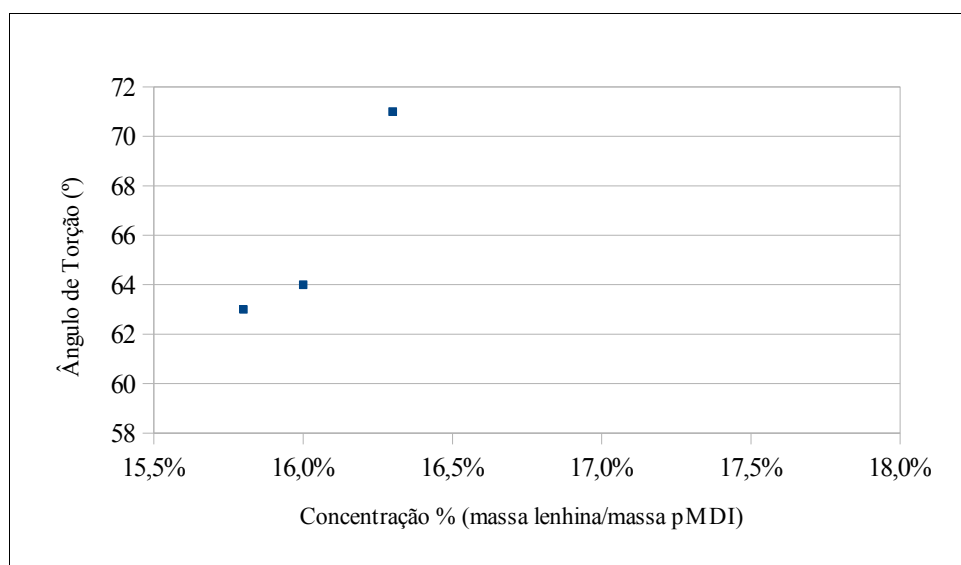


- **Rolhas com substituição da lenhina por PEG a diferentes concentrações**

**PEG 0,5**



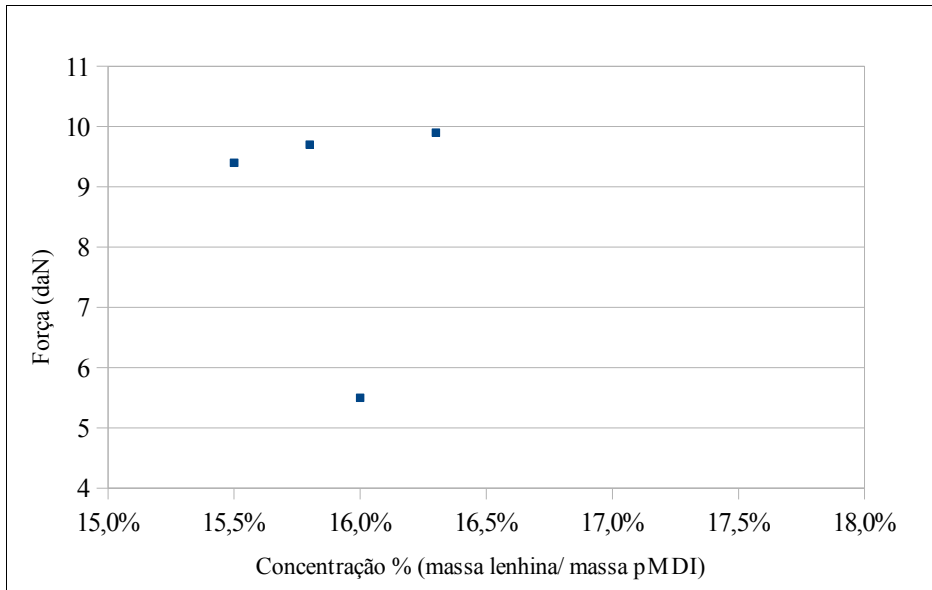
**Figura 43-**Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 0,5% de PEG.



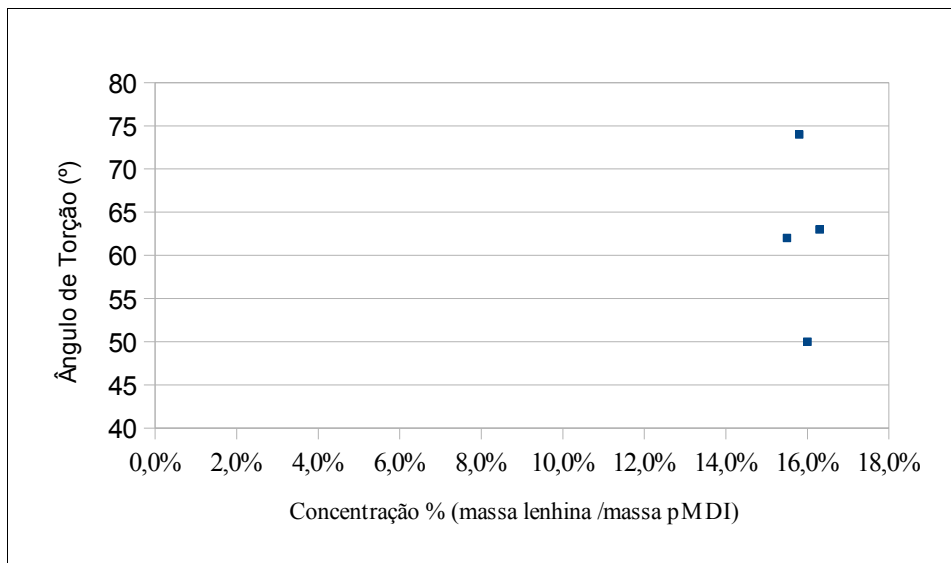
**Figura 44-**Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 0,5% de PEG.

Com a substituição parcial de PEG, só as rolhas com adesivos com menor concentração de lenhina apresentam valores de força máxima superiores a 6daN. Apresentam valores superiores aos das rolhas com adesivos sem catalisador, o que se mostra factor prejudicial, uma vez que se pretende ter um adesivo que não torne as rolhas duras, mas sim flexíveis. O ângulo de torção não é um factor limitativo, todas apresentam valores superiores a 40°.

## PEG 1%



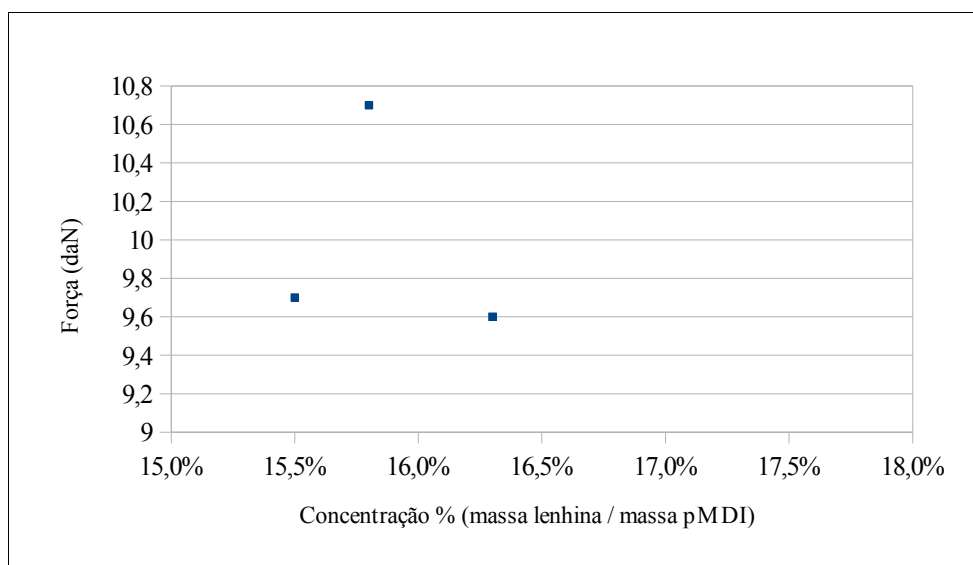
**Figura 45-** Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 1% de PEG.



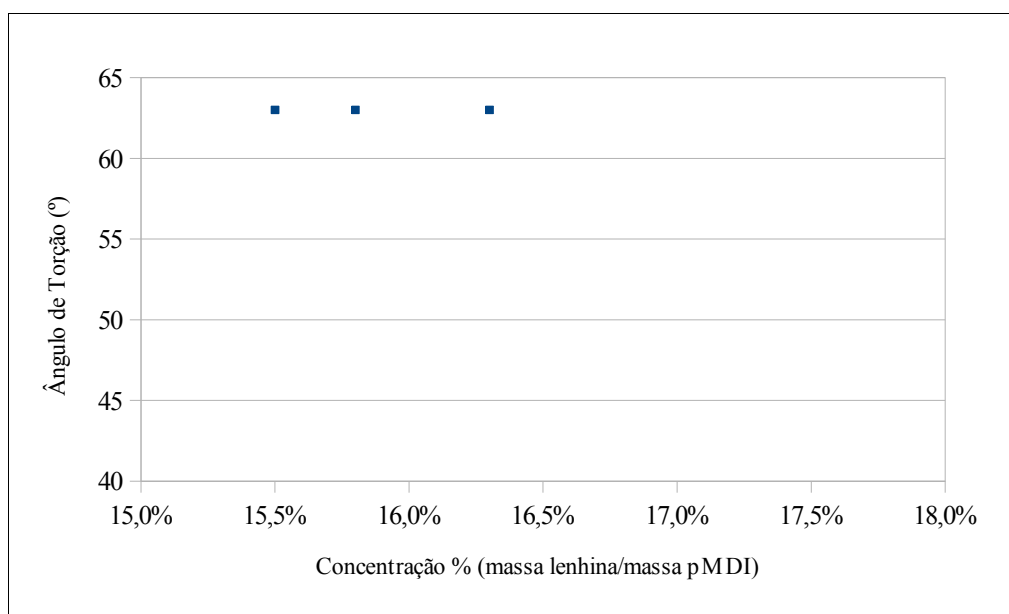
**Figura 46-** Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 1% de PEG.

A força máxima aumenta em todas as rolhas com a concentração de lenhina, com a exceção de uma rolha. Apresentam valores superiores a 6 daN e ângulos de torção superiores a 40°.

### **PEG 3 %**



**Figura 47-**Força em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 3% de PEG.



**Figura 48-**Ângulo de Torção em função da concentração de lenhina dissolvida para as rolhas com 3% de PEG.

Todas as rolhas apresentam forças máximas superiores a 6 daN e ângulos de torção superiores a 40°. Apesar destes valores de força máxima serem aceitáveis, já são considerados elevados, o que se traduz em rolhas duras.

Por último, para uma melhor compreensão, encontram-se apresentadas numa tabela resumo todas as rolhas aprovadas em condições de controlo de qualidade de forma a serem comercializadas.

**Tabela 16-** Rolhas aprovadas para comercialização

<i>Rolhas</i>	<b>Concentração % (mlenhina/mpMDI)</b>	<i>Fmáxima</i> (daN)	<i>Ângulo de Torção (°)</i>
17:3	16	8,2	63
14:6	15,8	7,9	67
11:9	15,5	8,2	65
20:0 DABCO 1%	16,3	8,3	68
17:3 PEG 0,5%	16	8,2	64
14:6 PEG 0,5%	15,8	8,3	63
20:0 PEG 1%	16,3	9,9	63
17:3 PEG 1%	16	5,5	50
14:6 PEG 1 %	15,8	9,7	74
11:9 PEG 1%	15,5	9,4	62
20:0 PEG 3%	16,3	9,6	63
14:6 PEG 3 %	15,8	10,7	63

# Capítulo IV

## Conclusões

## 1. Conclusões

Nesta Tese pretendeu-se desenvolver adesivos à base de lenhina kraft, com origem da empresa Portucel-Soporcel, para aplicar em aglomerados de cortiça. Esta tese tem por base a disponibilidade da lenhina por um lado, e por outro a contribuição para um avanço tecnológico mais sustentável. Deste modo foi necessário recorrer à extracção da lenhina, a partir do licor negro. Este efluente é produzido durante o processo Kraft de produção de pasta e é considerado um efluente altamente tóxico e poluente. O seu elevado poder calorífico e constituição faz com que este efluente apresente inúmeras vantagens na sua recuperação. A nível estratégico este estudo é bastante interessante para as indústrias da pasta e do papel, pois têm aqui uma oportunidade de valorizar um resíduo, convertendo-o num produto de valor acrescentado, como é o caso dos adesivos para a indústria de aglomerados de cortiça.

A Lenhina foi extraída do licor negro, com um rendimento na ordem dos 48,5%, valor bastante aceitável quando comparado com os valores da literatura. O processo Kraft degrada bastante a lenhina, assim iremos ter uma lenhina com baixo peso molecular. No caso dos polímeros a peso molecular é função do número de unidades repetitivas que constituem esta macromolécula, conhecido como o grau de polimerização. Deste modo o peso molecular é uma propriedade indicativa do grau de polimerização e da peso molecular das unidades que se repetem.

Após a extracção da Lenhina, foi possível sintetizar adesivos de poliuretano a partir de Lenhina e pMDI. Numa primeira fase começou-se por acompanhar a reacção de polimerização entre estes dois monómeros, fazendo variar a concentração [OH]:[NCO]. Testaram-se vários rácios de [OH]:[NCO] e aquele que aparentemente maximiza o tamanho da cadeia do polímero, é o 1:5 com o catalisador a 1% (m/m). No entanto sabe-se por estudos realizados anteriormente, descritos na literatura, como se mostra em III 2.1 que é o rácio equimolar entre [OH]:[NCO] que têm este efeito no polímero. Numa segunda fase, acompanhou-se a reacção de polimerização, analisando a evolução da viscosidade ao longo do tempo para adesivos de concentração de lenhina dissolvida 5%, 10%, 15%, 20% e 25% partindo de novos adesivos. Os resultados não são muito claros, mas de um modo geral a viscosidade aumenta com o tempo, e com a concentração da lenhina. Assim sendo pode-se dizer que o aumento de lenhina ajuda a aumentar a cadeia do poliuretano formado. As viscosidades destes adesivos estabilizam para valores 3,3-3,6 P.

Para o fabrico de rolhas usaram-se diferentes adesivos como se mostra em III 2.3, e sujeitaram-se essas mesmas rolhas a testes visuais, fervura e torção. As rolhas resistiram aos testes de fervura, mantendo a sua forma e estrutura. Só se sujeitaram aos testes de torção as rolhas que visualmente se encontravam em boas condições. Nos testes mecânicos, de torção, o parâmetro crítico revelou-se ser a força máxima, já que regra geral quase todas apresentam um ângulo de torção superior a 40°. Valor mínimo necessário para as rolhas serem comercializadas. Relativamente à força máxima registada para as rolhas, os valores não são conclusivos. Os adesivos deveriam ter concentrações de lenhina mais espaçadas, e o volume de rolhas testadas não é suficiente para padronizar o comportamento dos adesivos com um intervalo de confiança aceitável. No entanto é de referir que a utilização de PEG endurece as rolhas, parâmetro prejudicial para a produção de rolhas.

# ANEXOS

## ANEXO A - Ensaios de Viscosidade

### 1º Ensaio

#### Dia 1

- **Instante Inicial**

Tabela 17- Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	0,6	0,1	0,4
10	0,9	0,3	0,5
15	0,5	0,2	0,2
20	1,3	1,2	0,8
25	2,7	0,9	1

Tabela 18- Viscosidade médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	0,37	0,25
10	0,57	0,31
15	0,30	0,17
20	1,10	0,26
25	1,53	1,01

- **Após 2 horas**

Tabela 19- Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	2,2	2,1	1,4
10	3,0	2,1	2,8
15	1,9	2,7	2,6
20	3,3	3,1	3,1
25	3,6	3,3	3,4



**Tabela 20-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	1,90	0,44
10	2,63	0,47
15	2,40	0,44
20	3,17	0,12
25	3,43	0,15

- **Após 2 horas**

**Tabela 21-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,1	2,7	2,4
10	3,0	3,3	3,4
15	3,3	3,0	3,4
20	3,0	3,3	3,3
25	3,3	3,4	3,2

**Tabela 22-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	2,73	0,35
10	3,23	0,21
15	3,23	0,21
20	3,20	0,17
25	3,30	0,10

- **Após 2 horas**

**Tabela 23-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,2	2,8	2,3
10	3,3	3,2	3,3
15	3,1	2,4	2,8
20	3,5	3,6	3,4
25	3,3	3,4	2,8

**Tabela 24-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	2,77	0,45
10	3,27	0,06
15	2,77	0,35
20	3,50	0,10
25	3,17	0,32

## **Dia 2**

- **Após 16 horas**

**Tabela 25-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,4	3,1	3,0
10	3,1	3,3	3,3
15	2,8	3,4	3,3
20	3,4	3,3	3,0
25	3,4	3,4	3,0

**Tabela 26-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,17	0,21
10	3,23	0,12
15	3,17	0,32
20	3,23	0,21
25	3,27	0,23

- **Após 2 horas**

**Tabela 27-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,1	3,0	3,4
10	3,3	3,1	3,2
15	3,3	3,0	3,3
20	3,2	3,0	3,4
25	3,7	3,3	3,8

**Tabela 28-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,17	0,21
10	3,20	0,10
15	3,20	0,17
20	3,20	0,20
25	3,60	0,26

- **Após 2 horas**

**Tabela 29-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,4	3,3	3,4
10	3,4	3,4	3,3
15	3,1	3,2	3,3
20	3,9	3,3	3,4
25	3,4	3,3	3,5

**Tabela 30-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,37	0,06
10	3,37	0,06
15	3,20	0,10
20	3,53	0,32
25	3,40	0,10

- **Após 2 horas**

**Tabela 31-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,2	3,0	3,1
10	3,2	3,0	3,0
15	3,4	3,3	3,1
20	3,5	3,7	3,5
25	3,4	3,4	3,4

**Tabela 32-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,10	0,10
10	3,07	0,12
15	3,27	0,15
20	3,57	0,12
25	3,40	0

### **Dia 3**

- **Após 16 horas**

**Tabela 33-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,3	3,4
10	3,6	3,6	3,6
15	3,5	3,4	3,4
20	3,6	3,6	3,5
25	3,6	3,5	3,6

**Tabela 34-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,33	0,06
10	3,60	0
15	3,43	0,06
20	3,57	0,06
25	3,57	0,06

- **Após 2 horas**

**Tabela 35-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,4	3,3
10	3,2	3,3	3,4
15	3,3	3,3	2,8
20	3,3	3,4	3,0
25	3,2	3,5	3,4

**Tabela 36-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,33	0,06
10	3,30	0,10
15	3,13	0,29
20	3,23	0,21
25	3,37	0,15

- **Após 2 horas**

**Tabela 37-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,1	3,3
10	3,4	3,3	3,4
15	3,4	3,3	3,1
20	3,5	3,5	3,3
25	3,4	3,5	3,2

**Tabela 38-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,23	0,12
10	3,37	0,06
15	3,27	0,15
20	3,43	0,12
25	3,37	0,15

- **Após 2 horas**

**Tabela 39-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,4	3,3	3,1
10	3,5	3,4	3,5
15	3,4	3,2	3,3
20	3,4	3,5	3,6
25	3,5	3,3	3,3

**Tabela 40-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,27	0,15
10	3,47	0,06
15	3,30	0,10
20	3,50	0,10
25	3,37	0,12

## 2º Ensaio

### Dia 1

- **Instante Inicial**

**Tabela 41-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	1,0	1,3	1,8
10	3,2	3,3	3,2
15	3,1	3,3	3,2
20	3,1	3,4	3,4
25	3,5	3,6	3,6

**Tabela 42-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	1,37	0,40
10	3,23	0,06
15	3,20	0,10
20	3,30	0,17
25	3,57	0,06

- **Após 1 hora**

**Tabela 43-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	2,8	3,0	3,4
10	3,3	3,4	3,5
15	3,3	3,5	3,4
20	3,5	3,4	3,4
25	3,5	3,6	3,4

**Tabela 44-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,07	0,31
10	3,40	0,10
15	3,40	0,10
20	3,43	0,06
25	3,50	0,10

- **Após 1 hora**

**Tabela 45-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,0	2,8	3,1
10	3,1	3,2	3,3
15	3,2	3,3	3,0
20	3,4	3,3	3,6
25	3,2	3,0	3,1

**Tabela 46-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	2,97	0,15
10	3,20	0,10
15	3,17	0,15
20	3,43	0,15
25	3,10	0,10



- **Após 1 hora**

**Tabela 47-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,1	3,2	3,1
10	3,2	3,1	3,2
15	3,3	3,1	3,3
20	3,2	3,3	3,3
25	3,1	3,2	3,4

**Tabela 48-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,13	0,06
10	3,17	0,06
15	3,23	0,12
20	3,27	0,06
25	3,23	0,15

- **Após 1 hora**

**Tabela 49-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,1	3,1	3,2
10	3,2	3,1	3,1
15	3,2	3,2	3,2
20	3,3	3,3	3,2
25	3,3	3,4	3,3

**Tabela 50-** Viscosidades médias e desvio padrão para diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,13	0,06
10	3,13	0,06
15	3,20	0
20	3,27	0,06
25	3,33	0,06

- **Após 1 hora**

**Tabela 51-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,1	3,1	2,8
10	3,3	3,3	3,3
15	3,2	3,4	3,3
20	3,2	3,3	3,4
25	3,3	3,4	3,4

**Tabela 52-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,00	0,17
10	3,30	0
15	3,30	0,10
20	3,30	0,10
25	3,37	0,06

- **Após 1 hora**

**Tabela 53-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,3	3,1
10	3,3	3,2	3,2
15	3,3	3,3	3,3
20	3,3	3,4	3,4
25	3,3	3,4	3,7

**Tabela 54-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,23	0,12
10	3,23	0,06
15	3,30	0
20	3,37	0,06
25	3,47	0,21

## Dia 2

- Após 16 horas

**Tabela 55-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,1	3,1	3,0
10	3,1	3,1	3,1
15	3,3	3,3	3,1
20	3,3	3,4	3,4
25	3,4	3,4	3,4

**Tabela 56-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,07	0,06
10	3,10	0
15	3,23	0,12
20	3,37	0,06
25	3,40	0

- Após 1 hora

**Tabela 57-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,2	3,1
10	3,2	3,3	3,3
15	3,3	3,3	3,4
20	3,3	3,4	3,4
25	3,4	3,4	3,6

**Tabela 58-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,20	0,10
10	3,27	0,06
15	3,33	0,06
20	3,37	0,06
25	3,47	0,12

- **Após 1 hora**

**Tabela 59-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,1	3,3	3,3
10	3,3	3,3	3,3
15	3,4	3,4	3,4
20	3,4	3,3	3,5
25	3,5	3,4	3,6

**Tabela 60-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,23	0,12
10	3,30	0
15	3,40	0
20	3,40	0,10
25	3,50	0,10

- **Após 1 hora**

**Tabela 61-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,1	3,2
10	3,1	3,2	3,2
15	3,3	3,4	3,3
20	3,3	3,3	3,4
25	3,4	3,3	3,4

**Tabela 62-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,20	0,10
10	3,17	0,06
15	3,33	0,06
20	3,33	0,06
25	3,37	0,06

- **Após 1 hora**

**Tabela 63-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,3	3,2
10	3,3	3,3	3,3
15	3,3	3,3	3,4
20	3,4	3,4	3,4
25	3,4	3,5	3,4

**Tabela 64-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,27	0,06
10	3,30	0
15	3,33	0,06
20	3,40	0
25	3,43	0,06

- **Após 1 hora**

**Tabela 65-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina.

<i>Soluções (%)</i>	<i>1ª leitura</i>	<i>2ª leitura</i>	<i>3ª leitura</i>
	<i>Poise</i>		
5	3,3	3,3	3,1
10	3,3	3,2	3,3
15	3,3	3,4	3,3
20	3,4	3,3	3,4
25	3,3	3,4	3,5

**Tabela 66-** Leituras de viscosidades para as diferentes soluções concentradas de lenhina

<i>Soluções (%)</i>	<i>Médias (P)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
5	3,23	0,12
10	3,37	0,06
15	3,33	0,06
20	3,37	0,06
25	3,40	0,10

## BIBLIOGRAFIA

- Adler, E. , “Lignin Chemistry – Past, Present and Future” , Wood Science and Tecnology 11; (1977) 169-218;
- Astrom B. T., “Manufacturing of polymer composites”, Chapman & Hall, New York; (1997);
- Baeichelo L.E.G., Brito, J.O., “A madeira de espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel”, PRODEPEF Brasília, (13); (1979) 1-145;
- Benar P., Gonçalves A.R., Mandelli D., Schhardt U.,”Eucalyptus organosolv lignin: study of the hydroxymethylation and use in resols”, Bioresource Technology, Essex, v.68, n.1; (1999) p.11-16;
- Benedikt R, Bamberger M.,”Über eine quantitative reaction des Lignins”, Monatsh Chem; (1890)11:260–7;
- Biomass R&D Technical Advisory Committee, “Vision for bioenergy and biobased products in the United States—bioeconomy for a sustainable future”; (2006) Available from: [http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/final\\_2006\\_vision.pdf](http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/final_2006_vision.pdf);
- Boerjan W., Ralph J., Baucher M., “ Lignin Biosynthesis”, Annu.Rev. Plant Biol; (2003) 54:519-546;
- Borges da Silva, E.A. et. al, “An Integrated process to produce vanilium and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin”, Chemical Engineering Research and Design 87; (2009) 1276-1292;
- Bouajila J, Limare A, Joly C, Dole P. , “Lignin plasticization to improve binderless fiberboard mechanical properties”, Polymer Engineering and Science,; (2005) 45 (6):809-816;
- Brebu M., Vasile C., “Thermal degradation of lignin- A review”, Cell. Chem. Technol., 44(9), 353-363.
- Bridgwater AV, Peacocke GVC., ”Fast pyrolysis processes for biomass. Sustain Review Energy Rev”; (2000) 4:1–73;
- Calvo-Flores F.G., Dobado J.A. "Lignin as renewable material", ChemSusChem 3; (2010) 1227-1235;
- Cardoso M., Domingos de Oliveira E., Passos L., “Licor Negro de Eucalipto Kraft: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação”, Revista O Papel, (2006);
- Carrott, Suhas P.J.M. , Carrott M. M. L. R., “ Lignin-from natural adsorvent to activate carbon: A review”, Biosource Tecnology 98; (2007) 2301-2312;

- Ceface-UE,"Process Innovations in the cork stopper fightback", (2012);
- Cherubini F., "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals", *Energy Conversion and Management* 51; (2010) 1412–1421;
- Cinelli P., Anguillesi I., Lazzeri A., "Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin", *European Polymer Journal* 49; (2013) 1174–1184;
- Clark, J.H., Luque, R. & Matharu, A.S., "Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery" *Annual Reviews Chemical and Biomolecular Engineering*, 3;(2012) 183–207;
- Chahar S. , Dastidar M.G., Choudhary V., Sharma D.K.," Synthesis and characterisation of polyurethanes derived from waste black liquor lignin ", *Journal of Adhesion Science and Technology*; (2004)18:2, 169-179;
- Chakar F.S., Ragauskas A.J., "Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry", *Industrial Crops and Products* 20; (2004) 131-141;
- Cherng J. Y., Hou T. Y., Shih M. F., Talsma H., Hennink W. E., "Polyurethane-based drug delivery systems", *International Journal of Pharmaceutics*. 450; (2013) 145– 16;
- Chowdhury, M. A., "The controlled release of bioactive compounds from lignin and lignin-based biopolymer matrices", *International journal of biological macromolecules* 65; (2014)136-147;
- Cotana, F., Cavalaglio, G., Nicolini, A., Gelosia, M., Coccia, V., Petrozzi, A., Brinchi, L. , "Lignin as Co-product of Second Generation Bioethanol Production from Ligno-cellulosic Biomass", *Energy Procedia*. 45; (2014) 52-60;
- Custódio J., Rodrigues D., Cruz, H; "Can Tg be used as a service temperature indicator for the selection of a structural adhesive?", 10th World Conference on Timber Engineering WCTE 2008; (Junho 2008);
- Dale B.E., Kim S.," Biomass refining global impact – the biobased economy of the 21st century. In" Kamm B, Gruber PR, Kamm M, editors. *Biorefineries –industrial processes and products (status quo and future directions)* vol.1. Wiley-VCH; (2006);
- Davis, G. – "The performance of adhesive systems for structural timbers", *Adhesion and Adhesives Elsevier Science*; (1996);
- Del Rio, J.C., Gutiérrez, A., Hernando, M., Landin, P., Romero, J., Martínez, A. T., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 74: 104-109, (2005);
- Delpech M. C., Coutinho F. M. B., "Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-ureas): influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties", *Polymer Testing*, Rio de Janeiro, Brasil, 19; (2000) p. 939-952;
- Dorrestijn E, Laarhoven LJJ, Arends I.W.C.E., Mulder P., "The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal", *JAnal Appl Pyrolysis*; (2000) 54:153–92;



- Duarte, A., C., R. – “Reabilitação de elementos estruturais de madeira com argamassa epoxídica armada” – Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra; (2004);
- El Mansouri N., Pizzi A., Salvadó J., “ Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde”, *Holz Roh Werkst*; (2007) 65: 65–70;
- European Parliament and Council, “Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply”, European Parliament Strasbourg;(2002);
- Fengel, D., Wegner G.,”Wood-chemistry, Ultrastructure, Reactions”,Walter de Gruyter. Berlin, New York; (1989);
- Fernandes, D. L. A., Pereira S. R., Serafim L. S., Evtuguin D. and Xavier A., “Second Generation Bioethanol from Lignocellulosics: Processing of Hardwood Sulphite Spent Liquor” *Bioethanol*. M. A. P. Lima, Intech;(2011);
- Foelkel C. E. B.,”Qualidade da madeira”, Universidade Federal de Viçosa; (1977);
- Freudenberg K. ,”Biosynthesis and constitution of lignin”, *Nature* ;(1959) 183:1152–5;
- Freudenberg K.,”Lignin: its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols”, *Science*; (1965) 48:595–600;
- Freudenberg K, Nash AC.,”Constitution and biosynthesis of lignin”, Berlin: Springer-Verlag; (1968) 129 pp;
- Gandini A. and Belgacem M.N. , “Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers”, *Biomacromolecules* 4 (6); (2003) pp 1835–1842;
- Garcia H.F., Martin J.F., Rodriguez J.J.,”Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química”, *Ingeniería Química*, (Octubre 1984) 249-254;
- Ghaffar, S. H., and Fan, M., “Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw”, *Biomass Bioenerg.* 57; (2013);
- Ghaffar S.H, Fan M., “Lignin in straw and its applications as an adhesive “, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 48; (2014) 92–101;
- Gil L., “ New Cork-Based Materials and Applications “, *Materials* 8; (2005) 625-637;
- Goring, D.A.I.,"The Molecular properties of milled wood and dioxane lignins: sedimentation, diffusion, viscosity, refractive index increment and ultraviolet absorption", (March 15, 1963);
- Goyal. G. C., Lara J. H., Pye K.P., “Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: Effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin ” , *Tappi J.* 75; (1992) 110-116;

- Graça J. A. R., "Constituintes químicos da cortiça e outros tecidos suberosos", Trabalho de síntese das Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica. Instituto Superior de Agronomia. U. T. L; (1990);
- Gellerstedt G., Daghman O., "Recent Hypotheses for Brightness Reversion of Hardwood Pulps", Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Viçosa, (2003);
- Guo Y, Wang Y, Wei F, "Research progress in biomass flash pyrolysis technology for liquids production", Chem Ind Eng Progr; (2001) 8:13–7;
- Hage, R. E., Brosse, N., Sannigrahi, P., Ragauskas, A. , "Effects of process severity on the chemical structure of Miscanthus ethanol organosolv lignin", Polymer degradation and stability. 95; (2010) 997-1003;
- <http://www.apcor.pt/> acessado a 8 Julho 2015;
- Huang H.J, Ramaswamy S, Tschirner U.W., Ramarao B.V., "A review of separation technologies in current and future biorefineries", Sep Purif Technol; (2008) 62:1–21;
- Ionescu, M., "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", 1th ed., Rapra Technology Limited: United Kingdom; (2005);
- Irvine, G.M., "The glass transitions of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis". Tappi J. 67(5); (1984)118-121;
- Jääskeläinen A. S., Saariaho, A. M., Matousek, P., Parker A.W., Towrie M., Vuorinem T., "Characterization of Residual Lignin Structures by UV Resonance Raman Spectroscopy and the Possibilities of Raman Spectroscopy in the Visible Region with Fluorescence Rejection", ISWPC; (2003) p.139-142;
- Janshekar, H., & Fiechter, A., "Lignin: Biosynthesis, Application, and Biodegradation", Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology , 27; (1983) 119-179;
- Katzen R., Frederichson R., Brush, B.F., "The alcohol pulping and Recovery Process", CEP; (1980) 62-67;
- Kim, J., Hwang, H., Oh, S., Kim, Y., Kim, U., Choi, J. W., "Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment", International journal of biological macromolecules 66; (2014) 57-65;
- Król, P., "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers", Progress in materials science, v. 52; (2007) p. 915-1015;
- Laurichesse S., Avérous L. , "Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers", Progress in Polymer Science 39; (2004) 1266-1290;
- Ligabue R. A., Monteiro A. L., Souza R. F., Souza M. O., "Influence of the alcohol nature

- on the catalytic properties of Fe(acac)<sub>3</sub> and Cu(acac)<sub>2</sub> in the formation of urethane from a diisocyanate. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 157; (2000) p73-78;
- Lima, V., "Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos", Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.; (2007);
  - Lin, S. Y., "Ultraviolet spectrophotometry", *Methods in Lignin Chemistry*; (1992);
  - Lin, S. Y. , Dence C.W., "Methods in lignin chemistry", Berlin: Springer-Verlag; (1992) p. 578;
  - Lora, J., "Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. In: Monomers, polymers and composites from renewable resources.", Belgacem, N.M. Gandini, A., (Eds). Elsevier publications; (2008) 225-241;
  - Lora J. H., Glasser W.G., "Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol.10, (April 2012);
  - Luong N.D., Binh N.T.T.D., Duong L.D., Kim D.O., Kim D., Lee S.H., Kim B. J., Lee Y.S., Nam J., "An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis", *Polymer Bulletin Volume 68, Issue 3*; (2012) pp 879-890;
  - Mamdouh M. Nassar, G. D. M. MacKay. Mechanism of thermal decomposition of lignin. *Wood and Fiber Science*; (1984) 16: 441-453;
  - Mancera C. , Ferrando F. , Salvado J., El Mansouri N.E., "Kraft lignin behavior during reaction in an alkaline medium, *Biomass and Bioenergy* 35; (2011) 2072-2079;
  - Marton J., "Lignin Structure and Reactions", Volume 59 American Chemical Society; (1966);
  - Northey R.A., "Low cost uses of lignin in materials and chemicals from biomass.", American Chemistry Society, Symposium Series nº 476; (1992) 146-175;
  - Paisley MA, Farris MC, Black J, Irving JM, Overend R. P., "Commercial demonstration of the Battelle/FERCO biomass gasification process: startup and initial operating experience", Overend RP, Chornet E, editors. *Proceedings of fourth biomass conference of the Americas*. Oxford, UK, Oakland, USA: Elsevier Science; (1998) p. 1061-67;
  - Pan H., " Synthesis of polymers from organic solvent liquefied biomass:A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 3454- 3463;
  - Pereira H., "Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber L*", *Wood Science and Technology*, Vol. 22; (1988) 211-218;
  - Phillips, M., "The chemistry of lignin", *Chem. Rev.*, vol. 14; (1934) p. 103;
  - Pickett, J., Anderson, D., Bowles, D., Bridgwater, T., Jarvis, P., Mortimer, N., Poliakoff, M.,

- Woods, J., “Sustainable biofuels: prospects and challenges”, The Royal Society, London, UK. London; (2008);
- Piló-Veloso D., Nascimento E.A., Morais S.A.L.,” Isolamento e análise estrutural de ligninas”, *Química Nova*, v. 16; (1993) p. 435-448;
  - Pizzi A. , MITTAL K. L., “Handbook of Adhesive Technology” CRC Press, (2003);
  - Pouteau, C., Dole, P., Cathala, B., Averous, L., Boquillon, N., “Antioxidant properties of lignin in polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*. 81; (2003) 9- 18;
  - Ralph J, Lundquist K, Brunow G, Lu F, Kim H, Schatz PF, Marita JM, Hatfield RD, Ralph SA, Christensen JH, Boerjan W.,”Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids.” ,*Phytochem Rev*; (2004) 3:29–60;
  - Randall, D., Lee S. ,”The Polyurethanes Book”, New York: Wiley.; (2002);
  - Ree, R.V. and Annevelink, E., 2007, “Status Report Biorefinery”, Agrotechnology and Food Sciences Group; (2007);
  - Romano R.T, Zhang R., “Co-digestion of onion juice and wastewater sludge using an anaerobic mixed biofilm reactor”, *Bioresour Technol*; (2008) 99(3):631–7;
  - Saake, B. and Lehnen, R., ” Lignin, in: Ullmans’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, 7th Edition , Karin Sora (ed.); (2004);
  - Santos P. S. B., Erdocia X., Gatto D. A., Labidi J., "Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation”, *Industrial Crops and Products* 55; (2014) 149–154;
  - Sarkansen, K. V., Ludwig C. H., “Lignins: Occurance, Formation, Structure and Reactions”, Wiley-Interscience, New-York; (1971);
  - Shields J., *Adhesives Handbook*, 3rd Edition, Butterworth & Co, (1984);
  - Silva, E. A. B., Zabkova, M., Araújo, J. D., Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Belgacem, M. N., Rodrigues, A. E. ,” An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin” , *Chemical Engineering Research and Design*; (2009) 1276-129;
  - Souza, J. A.,”Estudo da Biodegradação do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético em Formulações de Liberação Controlada. Dissertação apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências na Universidade Estadual de Campinas “; (1999);
  - Spath PL, Dayton DC., “Preliminary screening – technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas”, NREL task no. BBB3.4210, NREL, Co. USA; (2003);
  - Stewart D., “Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics”, *Industrial Crops and Products* 27; (2008) 202-207;

- Taylor G., “Biofuels and the biorefinery concept”, *Energy Policy* Volume 36, Issue 12; December 2008, Pages 4406–4409;
- Theanderr O., Westerlund E.A., “Studies on dietary fiber Improved procedures for analysis of dietary fiber”, *J. Agric. Food Chem.*; (1986) 34 (2), pp 330–336 ;
- Tiarks F., Landfester K., Antonietti M.,”One-Step Preparation of Polyurethane Dispersions by Miniemulsion Polyaddition”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. V. 39; (2001) 2520-2524;
- Verma, S. R., Dwivedi, U. N.,”Lignin genetic engineering for improvement of wood quality: Applications in paper and textile industries”, fodder and bioenergy production. *South African Journal of Botany*; (2014) 107-125;
- Vick, C. B. - “Adhesive bonding of wood materials” - *Wood handbook : Wood as an engineering material*. Madison, WI : USDA Forest Service,Forest Products Laboratory, (1999);
- UNAC, “Boletim de mercado da cortiça: Campanha de 2013”, Outubro 2013.
- Wallberg, O., Holmqvist, A. and Jonsson, A.S., “Ultrafiltration of kraft cooking liquors from a continuous cooking process Desalination” 180 (1–3); (2005), 109–118;
- Weng, J., Li, X., Bonawitz, N. D., Chapple, C. ,”Emerging strategies of lignin engineering and degradation for cellulosic biofuel production”, *Current Opinion in Biotechnology* , 19; (2008) 166–172.