

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - *CAMPUS* DE SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JÉSSICA DE SOUZA RODRIGUES

**FRACIONAMENTO DE LIGNINA PROVENIENTE DO PROCESSO KRAFT PARA
OBTENÇÃO DE FRAÇÕES COM DIFERENTES MASSAS MOLARES E APLICAÇÃO
EM MATERIAIS FUNCIONAIS: ESPUMAS DE CARBONO.**

SOROCABA
2023

JÉSSICA DE SOUZA RODRIGUES

**FRACIONAMENTO DE LIGNINA PROVENIENTE DO PROCESSO KRAFT PARA
OBTENÇÃO DE FRAÇÕES COM DIFERENTES MASSAS MOLARES E APLICAÇÃO
EM MATERIAIS FUNCIONAIS: ESPUMAS DE CARBONO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutora em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Vagner R. Botaro.

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Souza Rodrigues, Jéssica de

Fracionamento de lignina proveniente do processo kraft para obtenção de frações com diferentes massas molares e aplicação em materiais funcionais: espumas de carbono. / Jéssica de Souza Rodrigues -- 2023. 116f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Vagner Roberto Botaro

Banca Examinadora: Vagner Roberto Botaro, Amanda A.

D. Maia, Aparecido Junior de Menezes, Jane Maria

Faulstich de Paiva, Leonardo Fernandez Fraceto,

Marystela Ferreira

Bibliografia

1. Lignina Kraft; Resinas fenólicas; Espumas de Carbono.. I. Souza Rodrigues, Jéssica de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Relatório de Defesa de Tese

Candidata: Jéssica de Souza Rodrigues

Aos 01/02/2023, às 09:00, realizou-se na Universidade Federal de São Carlos, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, a defesa de tese de doutorado sob o título: Fracionamento de Lignina proveniente do Processo Kraft para obtenção de Frações com diferentes Massas Molares e aplicação em Materiais Funcionais: Espumas de Carbono., apresentada pela candidata Jéssica de Souza Rodrigues. Ao final dos trabalhos, a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento, tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca	Função	Instituição	Conceito
Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro	Presidente	UFSCar	<u>APROVADA</u>
Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes	Titular	UFSCar	<u>Aprovado</u>
Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto	Titular	UNESP	<u>Aprovado</u>
Profa. Dra. Amanda Alves Domingos Maia	Titular	CNPEM	<u>Aprovado</u>
Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva	Titular	UFSCar	<u>Aprovada</u>
Profa. Dra. Marystela Ferreira	Titular	UFSCar	<u>Aprovado</u>

Resultado Final: APROVADA

Parecer da Comissão Julgadora*:

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar, eu, Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, representante do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, lavrei o presente relatório, assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

V. R. Botaro

Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Aparecido Junior de Menezes

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Leonardo Fernandes Fraceto

Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto

Amanda Alves Domingos Maia

Profa. Dra. Amanda Alves Domingos Maia

Jane Maria Faulstich de Paiva

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Marystela Ferreira

Profa. Dra. Marystela Ferreira

V. R. Botaro

Representante do PPG: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Não houve alteração no título () Houve alteração no título. O novo título passa a ser:

Observações:

- Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.
- Para gozar dos direitos do título de Mestre ou Doutor em Ciência dos Materiais, o candidato ainda precisa ter sua dissertação ou tese homologada pelo Conselho de Pós-Graduação da UFSCar.

*Em memória de Márcia Maria de Souza,
minha mãezinha.*

AGRADECIMENTOS

Início meus agradecimentos a Deus que possibilitou a concretização do meu sonho, me fornecendo discernimento e força para ultrapassar cada obstáculo durante essa caminhada. E, também, pelas pessoas maravilhosas que colocou na minha vida, serei eternamente grata.

Agradeço ao meu amor, Rafael Paixão, por todo incentivo, toda paciência e todo amor depositado a mim. Obrigada por sempre ter acreditado na minha capacidade, até quando eu mesma não acreditei.

Agradeço aos meus irmãos, Bruno e Caio, por acreditarem na minha capacidade e apoiarem as minhas escolhas. Agradeço a minha tia, Teresa, por ter me dado forças quando eu mais precisei. Agradeço toda minha família, vocês são essenciais para mim.

Agradeço em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro, pela confiança em mim depositada. Obrigada pela orientação, compreensão, incentivo e carinho. Obrigada por ter me apresentado a família GPML e me deixado fazer parte dela.

Agradeço a minha família científica GPML por todo aprendizado, apoio nos momentos de dificuldades e todo carinho. Com certeza serei sempre grata a vocês.

Agradeço as minhas queridas amigas de jornada: Cristiane Maciel e Amanda Freitas, a caminhada foi mais agradável e feliz por ter sido dividida com vocês.

Agradeço a todos os colegas da pós-graduação e do laboratório de Materiais Lignocelulósicos, pelo companheirismo e momentos de descontração.

Agradeço a Universidade de Aalto (Espoo- Finlândia) por todo desenvolvimento científico e pessoal durante o período do meu doutorado sanduíche. Em especial ao prof. Dr. Mikhail Balakshin (Em memória), prof. Dr. Michael Hummel e a todo grupo Lignin Chemistry.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e professores. E agências de fomento: CNPQ, CAPES (88882.427090/2019-01 e 88881.622738/2021-01) e FAPESP (Projeto regular - 2019/19401-1).

E finalmente a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho, o meu muito obrigada!

Seu trabalho vai preencher uma parte grande da sua vida, e a única maneira de ficar realmente satisfeito é fazer o que você acredita ser um ótimo trabalho. E a única maneira de fazer um excelente trabalho é amar o que você faz.

(Steve Jobs)

PREÂMBULO

Esta tese de doutorado é parte integrante do projeto regular (2019/19401-1):

“Desconstrução dos tecidos vegetais: Possibilidades de obtenção de materiais de maior valor agregado” financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Orientada pelo Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro (UFSCAR- câmpus Sorocaba)

Esta tese produziu os seguintes frutos:

Artigo de revisão:

RODRIGUES, J.S.; LIMA, V.; ARAUJO, L. C. P.; BOTARO, V. R. Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process?. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, v. 60, p. 10863-10881, 2021.

Artigo de pesquisa:

RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; MACIEL, C. C.; MENDES, S. F.; DIMENT, D.; BALAKSHIN, M.; BOTARO, V. R. Selection of Kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins: Structure-property correlation. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS*, v. 191, p. 115948, 2023.

Livro publicado:

BOTARO, V. R. (Org.); **RODRIGUES, J. S.** (Org.). A desconstrução dos tecidos vegetais e possibilidades atuais de produção de novos materiais. 1. ed. Goiânia: Editora Espaço Acadêmico, 2019. v. 1. 134p.

Capítulos de livro:

ARAUJO, L. C. P.; **RODRIGUES, J. S.** Lignina: Propriedades e Aplicações. In: BOTARO, V. R.; RODRIGUES, J. S. (Org.). A desconstrução dos tecidos vegetais e possibilidades atuais de produção de novos materiais. 1ed.Goiânia: Editora Espaço Acadêmico, 2019, v. 1, p. 69-84.

Apresentação em congressos/Workshops:

RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; MACIEL, C. C.; BOTARO, V. R. Synthesis, characterization and application of carbon foam derived from controlled fractions of Kraft lignin. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022, Águas de Lindoia. Anais CBECIMAT, 2022.

RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; MACIEL, C. C.; BOTARO, V. R. Phenolic hydroxyls derived from different Kraft lignin fractions as renewable precursors for the production of lignin-phenol-formaldehyde resin. In: XIX Brazilian MRS Meeting and the 2021 IUMRS ICEM, 2021, Online. Congress proceedings, 2021.

RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; MACIEL, C. C.; BOTARO, V. R. Hidroxilas fenólicas derivadas de diferentes frações de lignina Kraft como precursores renováveis para a produção de resina lignina-fenol-formaldeído. In: VIII WorkShop de Pesquisa e Tecnologia em Ciência dos Materiais, 2021, Sorocaba. Livro de resumos, 2021. p. 18-18.

Monitorias: química orgânica e inorgânica (Teórica e prática)

RESUMO

Essa tese é composta por três objetivos principais: (i) Descrever um método eficiente de fracionamento da lignina Kraft (LK) para extrair grandes quantidades de lignina de baixa massa molar, o que indica a presença de maior conteúdo de grupos hidroxilas fenólicos; (ii) Selecionar frações de LK como substituto parcial de fenol na síntese de resinas fenólicas e correlacionar sua estrutura-propriedade; (iii) Descrever uma rota eficiente para a síntese de espumas de carbono (EC) derivadas de frações da LK por decomposição térmica de um molde de sacrifício de poliuretano (PU). A LK da madeira de *Eucalyptus urograndis* foi refinada pelo processo de fracionamento em acetato de etila (AcEt). As resinas lignina-fenol-formaldeído (LFF) foram formuladas substituindo 25 e 50% do fenol pela lignina fracionada. As ligninas empregadas foram LK, fração de LK insolúvel em AcEt (FLIns) e fração de LK solúvel em AcEt (FLSol). As frações FLSol e FLIns foram analisadas quanto à composição, conteúdo de grupos funcionais e propriedades térmicas. Também foi analisada a correlação estrutura-propriedade da EC produzida pela substituição parcial do fenol por LK, e suas frações (FLSol e FLIns). Para isso as EC produzidas foram caracterizadas por análise termogravimétrica, difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), Brunauer-Emmett-Teller (BET) e medidas eletroquímicas. Os resultados da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) indicaram que as frações de lignina de menor massa molar (FLSol) apresentaram maior solubilidade em AcEt. O conteúdo total de grupos hidroxila (por ^{31}P NMR) da fração FLSol aumentou para $4,73 \text{ mmol.g}^{-1}$ após o fracionamento. A resina fenólica à base de monômeros derivados de FLSol apresentou resistência à adesão, temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica com valores próximos às resinas fenólicas comerciais. A resistência a adesão da resina FLSol-25 (150°C) mostrou um ganho de adesão de 23 e 29% maior em relação a LK-25 e FLIns-25. A melhor homogeneidade da resina LFF produzida a partir de FLSol, com 25% de substituição do fenol, resultou em propriedades de adesão semelhantes à resina de controle ($2,58 \pm 0,13$ e $2,38 \pm 0,23$ MPa para as amostras controle e FLSol, respectivamente). Por outro lado, a FLSol pode substituir diretamente 15% da resina FF comercial (correspondendo a > 30% de substituição de fenol) mostrando o desempenho adesivo semelhante ($4,71 \pm 0,22$ e $4,56 \pm 0,43$ MPa para as amostras controle e FLSol, respectivamente) ao controle comercial e significativamente superior ao FLIns ($3,38 \pm 0,20$ MPa) e LK ($3,59 \pm 0,23$ MPa). Os resultados indicaram que a espuma de carbono sintetizada com FLSol apresentou propriedades muito semelhantes à resina controle com 100% de fenol. Também foi demonstrado o potencial do FLSol para aplicação como sensor eletroquímico, com boa sensibilidade para detecção de hidroquinona em água.

Palavras-chave: Biorrefinaria; Lignina Kraft; Fracionamento; Resinas fenólicas; Espumas de Carbono.

ABSTRACT

This thesis has three main objectives: (i) To describe an efficient fractionation method for Kraft lignin (KL) to extract large amounts of low molecular weight lignin, which indicates the presence of a higher content of phenolic hydroxyl groups; (ii) Select KL fractions as a partial substitute for phenol in the synthesis of phenolic resins and correlate their structure-property; (iii) To describe an efficient route for the synthesis of carbon foams (CF) derived from KL fractions by thermal decomposition of a polyurethane (PU) sacrificial mold. The KL from *Eucalyptus urograndis* wood was refined by the ethyl acetate (EtOAc) fractionation process. The lignin-phenol-formaldehyde (LPF) resins were formulated replacing 25 and 50% of the phenol by fractionated lignin. The lignin used were KL, fraction of KL insoluble in EtOAc (LFIns) and fraction of KL soluble in EtOAc (LFSol). LFSol and LFIns fractions were analyzed for composition, functional group content and thermal properties. The structure-property correlation of the CF produced by the partial replacement of phenol by KL, and its fractions (LFSol and LFIns) was also analyzed. For this, the CF produced were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and electrochemical measurements. Gel Permeation Chromatography (GPC) results indicated that lower molecular weight lignin fractions (LFSol) showed greater solubility in EtOAc. The total hydroxyl group content (by ^{31}P NMR) of the LFSol fraction increased to 4.73 mmol.g^{-1} after fractionation. The phenolic resin based on LFSol-derived monomers showed adhesion resistance, glass transition temperature and thermal stability with values close to commercial phenolic resins. The better homogeneity of the LPF resin produced from LFSol, with 25% phenol replacement, resulted in adhesion properties similar to the control resin (2.58 ± 0.13 and 2.38 ± 0.23 MPa for the samples control and LFSol, respectively). On the other hand, LFSol can directly replace 15% of the commercial FF resin (corresponding to >30% phenol replacement) showing similar adhesive performance (4.71 ± 0.22 and 4.56 ± 0.43 MPa for the control and LFSol samples, respectively) compared to the commercial control and significantly superior to LFIns (3.38 ± 0.20 MPa) and KL (3.59 ± 0.23 MPa). The results indicated that the foam synthesized with LFSol had very similar properties to the control resin with 100% phenol. The potential of LFSol for application as an electrochemical sensor was also demonstrated, with good selectivity for the detection of hydroquinone in water.

Keywords: Biorefinery; Kraft lignin; Fractionation; Phenolic resins; Carbon Foams.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. Representação esquemática da parede celular da célula vegetal.....	21
Figura 2. Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides da estrutura molecular da lignina	22
Figura 3. Visão geral do ciclo dos licões da recuperação química envolvidos no processo Kraft	25
Figura 4. Estruturas parciais de lignina Kraft.....	26
Figura 5. Esquema parcial da quebra da ligação β -O-4	27
Figura 6. Imagem ilustrativa do fracionamento sequencial em solventes orgânicos	29
Figura 7. Esquema da reação de condensação entre formaldeído e fenol.....	32
Figura 8. Micrografia de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de espuma de carbono e terminologia empregada para caracterizá-la.....	34

CAPÍTULO 2

Figura 1. Corpos de prova retangulares de madeira, utilizando as resinas (Control, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50) como adesivo.....	54
Figura 2. Curvas de eluição GPC: distribuição da massa molar da LK e frações obtidas por fracionamento com solvente acetato de etila	56
Figura 3. Espectro de FTIR da lignina Kraft (LK), fração de lignina insolúvel em acetato de etila (FLIns) e fração de lignina solúvel em acetato de etila (FLSol). B - Ampliação do Espectro de FTIR no intervalo de número de onda de 1800-500 cm^{-1}	57
Figura 4. Espectro de UV-Vis da lignina Kraft (LK), fração de lignina insolúvel em acetato de etila (FLIns) e fração de lignina solúvel em acetato de etila (FLSol).....	59
Figura 5. Análise de termogravimetria das frações de LK: (A) TG e (B) DTG.....	62
Figura 6. Espectros de FTIR das resinas controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50 (A). Região 1 do espectro A (B). Região 2 do espectro A (C).....	65
Figura 7. Curvas DSC de amostras de resina: Controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50. Sendo: A - primeiro aquecimento; B - resfriamento; C - segundo aquecimento.....	67
Figura 8. Curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivadas (DTG) das resinas: Controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50.....	68
Figura 9. Análise do ângulo de contato para as amostras: Controle (A), LK-25 (B), LK-50 (C), FLSol-25 (D), FLSol-50 (E), FLIns-25 (F) e FLIns-50 (G).....	69
Figura 10. (A) Resistência de adesão de resinas LFF com 25 e 50% de substituição de fenol por frações controladas de lignina (LK, FLSol, FLIns) em duas temperaturas de cura diferentes (130 e 150°C) e um tempo de prensagem fixo em 50 s. (B) Ensaio mecânico de tração de resinas LFF com 25 e 50% de substituição de fenol por frações controladas de lignina (LK, FLSol, FLIns). (C) Resistência de adesão de resinas com substituição direta da resina FF por 15% das frações de lignina (LK, FLSol, FLIns) em uma temperatura de cura de 130°C e um tempo de prensagem fixado em 50 s.....	72
Figura A-1. Espectros ^{31}P RMN de LK, FLIns e FLSol.....	80

CAPÍTULO 3

Figura 1. Fluxograma da síntese de espumas de carbono	86
Figura 2. Curva termogravimétrica (TG) e primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) do molde de sacrifício de PU	91

Figura 3. (A) Curvas TG e (B) primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) do PU/LFF: Controle, LK, FLSol e FLIns	91
Figura 4. (A) Estrutura química representativa das principais subunidade presente nas frações de LK. (B) Tabela da quantificação de unidades S/G e porções β -O-4 (por 100 Ar) em frações de LK pelo método 2D HSQC de RMN.....	94
Figura 5. (A) Espectro Raman e (B) Análise de difração de raios X para as EC sintetizadas com diferentes frações de lignina: LK, FLSol e FLIns	96
Figura 6. Deconvolução dos espectros Raman baseada na função de ajuste de Lorentz para EC produzidas a partir das amostras (A) Controle, (B) LK, (C) FLIns e (D) FLSol.	97
Figura 7. Deconvolução dos difratogramas DRX para espumas de carbono produzidas a partir das amostras (A) Controle, (B) LK, (C) FLIns e (D) FLSol.	99
Figura 8. Micrografias de MEV da seção transversal das diferentes espumas de carbono... ..	100
Figura 9. Curva de adsorção e dessorção de N ₂ das amostras (A) Controle, (B) LK, (C) FLIns e (D) FLSol	103
Figura 10. Gráficos de VC (A) e diagrama de <i>Nyquist</i> (B) para o estudo de comparação do comportamento eletroquímico entre diferentes EC (Controle, FLSol, FLIns e LK).....	104
Figura 11. Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes valores de taxa de varredura para o sensor FLSol (A) e curvas de pico de corrente catódica/anódica versus taxa de varredura (B)	105
Figura 12. Perfil DPV para HQ 0,5 mM em solução PBS 0,1 M com faixa de pH de 3,0 a 8,0, usando o sensor FLSol.....	106
Figura 13. Resposta eletroquímica para detecção de HQ obtida por DPV em 0,1 mmol.L ⁻¹ PBS (pH=6,0) utilizando sensor FLSol com concentração variando de 0,1 a 2,0 mmol.L ⁻¹ (A). Curva analítica obtida para detecção de HQ com base na resposta eletroquímica por medidas de DPV (B) e reação de oxidação de HQ para gerar uma quinona (C)	107
Figura 14. Estudo de seletividade para: catecol, ácido cítrico, cloreto de sódio, ácido ascórbico, carbonato de cálcio, ácido úrico e hidroquinona, a 0,6 mmol.L ⁻¹ de cada espécie interferente usando condições analíticas otimizadas	108

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Resumo das diferenças entre as biorrefinarias e refinarias.....	19
--	----

CAPÍTULO 2

Tabela 1. Composição das resinas lignina-fenol-formaldeído	48
Tabela 2. Dados resultantes da análise de GPC para as frações de lignina.....	55
Tabela 3. Bandas presentes no espectro de lignina e suas respectivas atribuições.....	58
Tabela 4. Análise de LK, FLSol e FLIns por RMN ³¹ P.....	60
Tabela 5. Componentes inorgânicos detectados por EDS presentes nas amostras LK, FLSol, FLIns, cinzas LK e cinzas FLIns.....	61
Tabela 6. Conteúdos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), e razão C:H:O da LK e frações	61
Tabela 7. Conteúdos de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) e razão C:H:O das resinas lignina-fenol-formaldeído.....	66
Tabela 8. Dados de T _g , T _{cura} e T _m das amostras de resina da primeira curva de aquecimento: Controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50.....	67
Tabela 9. Propriedades medidas de resinas formuladas à base de lignina, médias (desvios padrão) com base em três repetições.	70

CAPÍTULO 3

Tabela 1. Nomenclatura e composição de resinas de lignina-fenol-formaldeído.....	85
Tabela 2. Dados resultantes da análise termogravimétrica de PU/LFF.....	92
Tabela 3. Dados calculados usando espectros Raman e os difratogramas de DRX.....	98
Tabela 4. Resultados das análises texturais	101
Tabela 5. Análise de amostras reais realizadas com sensor FLSol para detecção de HQ	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AcEt	Acetato de etila
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
AcEt	Acetato de etila
EC	Espumas de Carbono
FLIns	Fração de LK insolúvel em AcEt
FLSol	Fração de LK solúvel em AcEt
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
GPML	Grupo de Pesquisa em Materiais Lignocelulósicos
HPSEC	Exclusão de Tamanho de Alta Pressão
LAMIQ	Laboratório Multiusuário do Instituto de Química
LK	Lignina Kraft
LFF	Lignina-fenol-formaldeído
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_n	Massa molar numérica média
M_w	Massa molar ponderal média
PDI	Índice de polidispersidade
rGO	Óxido de grafeno reduzido
TAPPI	Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	18
1 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO	188
1.1 Biorrefinaria	188
1.2 Resíduos lignocelulósicos	20
1.2.1 Lignina	211
1.2.1.1 Lignina derivada do processo Kraft	244
1.2.1.2 Fracionamento de lignina	266
1.2.1.2.1 Fracionamento sequencial em solvente orgânico	288
1.2.1.3 Aplicações de lignina	30
1.3 Resinas fenólicas	30
1.3.1 Breve histórico	30
1.3.2 Tipos e características	31
1.4 Espumas de Carbono (EC)	333
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	366
CAPÍTULO 2	433
1 INTRODUÇÃO	455
2 MATERIAIS E MÉTODOS	477
2.1 Materiais	477
2.2 Fracionamento da lignina Kraft	477
2.2.1 Rendimento do processo de fracionamento	488
2.3 Síntese da resina lignina-fenol-formaldeído	488
2.4 Teor de cinzas	499
2.4.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	499
2.5 Determinação do teor de hidroxila fenólica	50
2.5.1 Espectrofotômetro UV-visível (UV-Vis).....	50
2.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (³¹ P RMN)	50
2.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	50
2.6.1 Curva de calibração.....	511
2.6.2 Preparo das amostras	51
2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	511
2.8 Análises térmicas	51
2.9 Análise elementar de CHNSO	522
2.10 Caracterização adesiva	522

2.11	Ângulo de contato	532
2.12	Propriedades mecânica de adesão	533
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	544
3.1	Efeito do fracionamento na estrutura da lignina Kraft	544
3.1.1	<i>Análise dos espectros de FTIR</i>	566
3.1.2	<i>Teor de grupos hidroxilas fenólicas</i>	588
3.1.2.1	<i>Conteúdo de hidroxilas totais</i>	599
3.1.3	<i>Conteúdo das cinzas</i>	60
3.1.4	<i>Estabilidade térmica da lignina fracionada</i>	61
3.2	Resinas fenólicas com base em frações de lignina Kraft	633
3.2.1	<i>Caracterização estrutural</i>	633
3.2.2	<i>Propriedades térmicas das resinas fenólicas</i>	666
3.2.3	<i>Características da superfície da resina lignina-fenol-formaldeído</i>	69
3.2.4	<i>Caracterização adesiva</i>	70
3.2.5	<i>Fenômeno de adesão</i>	711
4	CONCLUSÃO	744
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	755
CAPÍTULO 3		811
1	INTRODUÇÃO	833
2	MATERIAIS E MÉTODOS	855
2.1	Materiais	855
2.2	Síntese do precursor de carbono	855
2.3	Síntese das espumas de Carbono (EC)	856
2.4	Estabilidade térmica	866
2.5	Análise ressonância magnética nuclear (RMN) - 2D HSQC	877
2.6	Propriedades estruturais	878
2.7	Propriedades texturais	889
2.8	Comportamento eletroquímico	90
2.8.1	<i>Deteção eletroquímica de hidroquinona</i>	89
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	900
3.1	Estabilidade térmica	900
3.1.1	<i>Caracterização estrutural complementar – Frações de lignina</i>	933
3.2	Evolução nanoestrutural	955
3.3	Análise textural	1000
3.4	Comportamento eletroquímico	103
3.5	Desempenho eletroanalítico para deteção de HQ	104

3.5.1 Efeito do pH	1055
3.5.2 Detecção eletroquímica de HQ	1066
3.5.3 Estudo de seletividade e análise de amostras reais	1077
4 CONCLUSÃO.....	1099
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
CONCLUSÕES FINAIS	115

Capítulo 1

Referencial Teórico

1 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

O presente capítulo teve o intuito de revisar artigos, livros, capítulos de livros, teses e dissertações publicadas nos últimos anos, relacionadas aos principais conteúdos que englobam o trabalho desenvolvido. Ainda, o objetivo principal foi fazer com o que o leitor se insira no tema abordado para que de tal modo reconheça a relevância da problemática levantada. Principiando pelo termo biorrefinaria, destacando os resíduos lignocelulósicos e a lignina derivada do processo Kraft. Na sequência, foram apresentadas as etapas dos processos de fracionamento da macromolécula de lignina, apresentando conceitos e usos da lignina. E por fim, foi realizada uma revisão sobre espumas de carbono (EC) e suas principais aplicações.

1.1 Biorrefinaria

O conceito de biorrefinaria surgiu em meados dos anos 90 e referia-se ao uso de cereais, como milho, para a produção de produtos não alimentícios, bem como: biocombustíveis, bioenergia e produtos bioquímicos. A palavra refinaria faz referência a complexos industriais, onde diversos produtos são processados a partir de uma mesma matéria-prima (MAITY, 2015). O principal objetivo de uma biorrefinaria é otimizar o uso de recursos renováveis, reduzir a dependência da matéria-prima fóssil e minimizar os impactos ambientais causados pelo uso de insumos não renováveis (ISLAM *et al.*, 2020).

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos (sigla em inglês DOE) *“Uma biorrefinaria é um conceito geral de uma planta de processamento onde as matérias-primas de biomassa são convertidas e extraídas em um espectro de produtos valiosos”* (MAITY, 2015). A Agência Internacional de Energia (IEA) define: *“Biorrefinaria é o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos de base biológica comercializáveis (ingredientes para alimentos e rações, produtos químicos e materiais) e bioenergia (combustíveis, energia e calor)”* (DRAGONE *et al.*, 2020). Ainda, o Laboratório Nacional de Energia Renovável (sigla em inglês NREL) definiu a biorrefinaria como: *“Uma biorrefinaria é uma instalação que integra processos de conversão de biomassa e equipamentos para produzir combustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa”* (KAMM, 2016).

As biorrefinarias envolvem a integração de diversos processos – bioquímicos, microbianos, químicos e termoquímicos – que visam o melhor aproveitamento da biomassa. A integração desses processos depende da viabilidade técnica, sustentabilidade econômica, condições de mercado, questões ambientais, bem como a gama de biocombustíveis e biomateriais a serem produzidos (MAINA; KACHRIMANIDOU; KOUTINAS, 2017). As

principais reações químicas ocorridas nas biorrefinarias são: hidrólise, hidrogenólise, hidratação, desidratação, fermentação, oxidação e entre outras. O uso de produtos químicos viabiliza a desconstrução da estrutura da biomassa em diferentes frações e seus monômeros correspondentes, facilitando a conversão dessa biomassa em produtos de maior valor agregado (ISLAM *et al.*, 2020).

Atualmente, dois modelos de biorrefinarias têm se mostrado bastante promissores. As chamadas “plataformas de açúcar” que utilizam a fermentação, como reação química primária, e outros processos biológicos na conversão da biomassa em açúcares para a produção de novos insumos. E o outro modelo é a chamada “plataforma de syngas” que utiliza técnicas termoquímicas para gaseificar a biomassa para a produção de gás de síntese, conhecido como syngas. O syngas pode ser utilizado como gás natural sintético, produção de eletricidade e foi considerado para a produção de diesel por meio do processo de síntese Fischer-Tropsch (FURTADO JUNIOR *et al.*, 2020).

A Tabela 1 apresenta uma visão geral das principais semelhanças e dissimilaridades de biorrefinarias e refinarias petroquímicas, apresentadas por DE JONG & JUNGMEIER (2015).

Tabela 1. Resumo das diferenças entre as biorrefinarias e refinarias.

	Refinaria	Biorrefinaria
Matéria-prima	Relativamente homogênea Baixo teor de oxigênio A massa do produto (mol/mol) geralmente aumenta com o processamento	Heterogênea Alto teor de oxigênio A massa do produto (mol/mol) geralmente diminui com o processamento
Processos bioquímicos	Processos Físico-químicos	Combinação de processos químicos e biotecnológicos
Intermediários químicos produzidos em escala comercial	Muitos	Poucos, mas aumentando com o passar dos anos.
Processamento primário da matéria-prima	Produtos diferenciados	Produtos intermediários que podem ser destinados para produção de um mesmo produto ou produtos distintos

Fonte: Adaptado de DE JONG & JUNGMEIER (2015).

A principal semelhança destacada na Tabela 1 é o número de produtos intermediários que ambas geram. A maior dissimilaridade foi em relação à natureza da matéria-prima: homogênea para as refinarias e heterogênea para as biorrefinarias. A combinação de processos variados para geração de produtos em biorrefinarias ocorre devido a heterogeneidade da

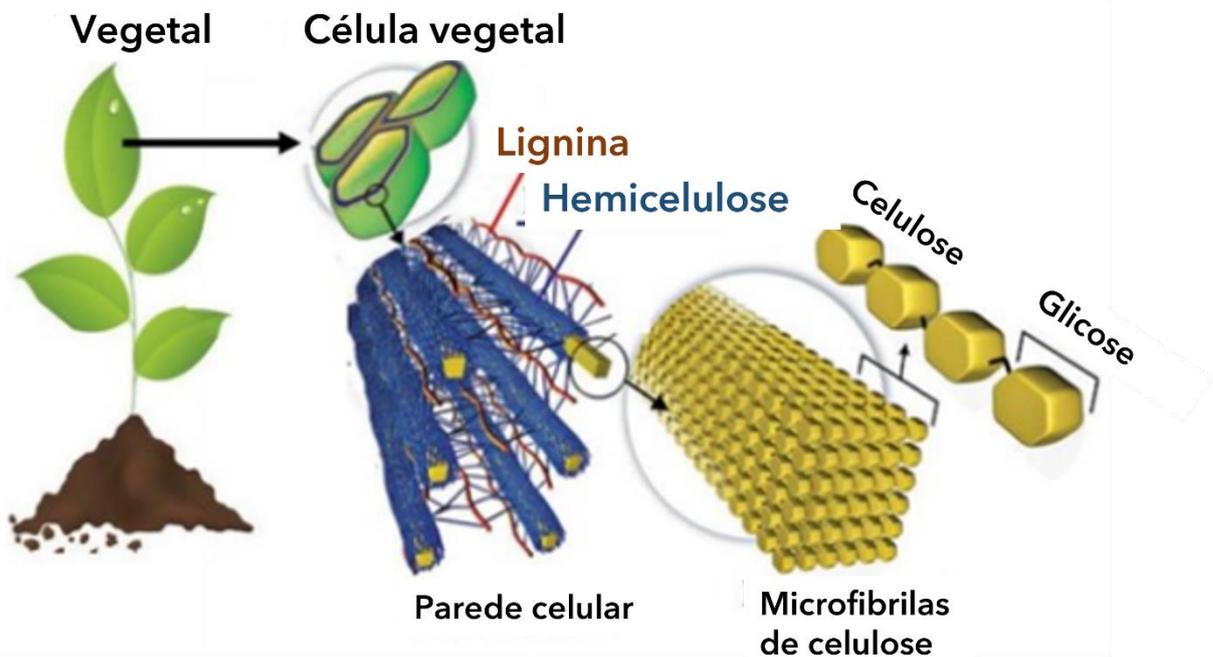
biomassa, elevando assim a dificuldade e os custos de processamento. Sendo esse um dos fatores que justificam a existência de poucos produtos em escala comercial produzidos em biorrefinarias, aliada a falta de maturidade tecnológica (DE JONG; JUNGMEIER, 2015; OLIVEIRA, 2016).

A implementação de biorrefinarias no Brasil além de alavancar o setor industrial promoveria uma maior segurança energética, devido ao pioneirismo brasileiro na produção de etanol a partir de cana-de-açúcar e sua familiaridade com a tecnologia de biocombustíveis. O setor sucroenergético brasileiro gera toneladas de bagaço de cana-de-açúcar por ano, o uso dessa biomassa agregaria valor a cadeia produtiva de cana, contribuindo com um crescimento industrial baseado em economia verde. Essa simbiose industrial é uma forte tendência atual, pois aumenta a competitividade ao mesmo tempo em que reduz os impactos ambientais (FURTADO JUNIOR *et al.*, 2020).

1.2 Resíduos lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos, comumente denominados biomassa lignocelulósica, estão entre os recursos renováveis mais abundantes e naturalmente disponíveis. A biomassa lignocelulósica refere-se a parte vegetal que forma a parede celular, formada por agrupamentos de macromoléculas de natureza heterogênea, com composição química extremamente diversificada. Essa biomassa é derivada principalmente de plantas lenhosas e herbáceas, sendo composta majoritariamente por celulose (30 a 50%), polioses (20 a 40 %), lignina (15 a 30 %) e uma pequena porcentagem de cinzas e extrativos (DE BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018). As fibras de celulose são envolvidas por uma matriz amorfa de lignina, que age como uma barreira natural ao ataque de micro-organismos e/ou enzimas, conforme Figura 1 (SANTOS *et al.*, 2012).

Figura 1. Representação esquemática da parede celular da célula vegetal.



Fonte: MARTINS, 2018.

Muitas vezes a biomassa é tratada como um resíduo, mas a palavra “resíduo” lignocelulósico tem sido considerada um termo inadequado já que é atribuída a excelente aplicação desses recursos (LOHRI *et al.*, 2015). Os resíduos agrícolas e florestais são considerados subprodutos de processos agrícolas, tais como: colheita, produção de safras, serraria, distribuição agroindustrial e entre outras. Os resíduos orgânicos são derivados de restos de animais ou vegetais descartados de atividades humanas. O gerenciamento desses resíduos tem como objetivo: maximizar os lucros financeiros e, ao mesmo tempo, a conservação do meio ambiente (LOHRI *et al.*, 2015).

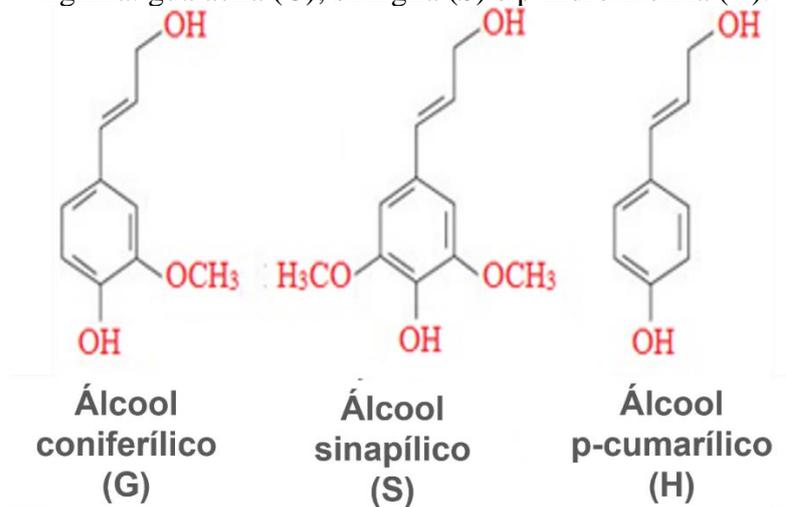
1.2.1 Lignina

A lignina é a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica, encontrados no meio ambiente (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2017). Essa macromolécula é produzida à medida que a planta se desenvolve, sendo responsável por fornecer o reforço estrutural, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais (BRANDT *et al.*, 2013).

O desenvolvimento de técnicas e metodologias de análise na área da química da lignina tem permitido cada vez mais o entendimento de suas diferentes estruturas, tanto na forma original presente nos tecidos vegetais, quanto na sua forma isolada. Nesse contexto, o desenvolvimento de técnicas analíticas sofisticadas tem aprimorado progressivamente o conceito relacionado à estrutura e morfologia da lignina, e atualmente esses conceitos podem

ser considerados em sua maioria como definidos. Considerando o conceito mais utilizado, a lignina pode ser considerada uma estrutura fenilpropanóide amorfa formada a partir da polimerização desidrogenativa de três álcoois precursores (Figura 2) denominados: álcool sinapílico, álcool coniferílico e álcool p-cumarílico (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016). As proporções relativas desses precursores na planta dependem não apenas das espécies consideradas, mas também da própria região morfológica onde estão localizados. Essas diferenças entre as quantidades dos precursores primários são consideradas um dos fatores que contribuem para a grande heterogeneidade estrutural da lignina (CAO *et al.*, 2019; LIAO *et al.*, 2020; NGUYEN *et al.*, 2021; RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

Figura 2. Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides da estrutura molecular da lignina: guaiacila (G); siringila (S) e p-hidroxifenila (H).



Fonte: Adaptado de XU *et al.* (2014).

A fonte vegetal desempenha um papel fundamental nas características estruturais da lignina. Nesse sentido, a presença de maiores ou menores proporções de unidades fenólicas livres, metoxilas e grupos hidroxila na cadeia lateral pode ter consequências importantes no processo de separação das frações de lignina. Segundo a literatura, a lignina pode ser extraída de uma ampla gama de recursos de biomassa vegetal, tais como: madeiras nobres, macias e gramíneas (BOTARO; RODRIGUES, 2019). A diferença no conteúdo de lignina é o resultado das vias exclusivas de síntese de lignina durante o desenvolvimento da planta. A lignina é sintetizada por meio do acoplamento oxidativo de 4-hidrofenilpropanóides. Este processo de polimerização radical pode ser programado para desenvolvimento ou iniciado por fatores ambientais, como condições de estresse. Assim, as estruturas e propriedades físico-químicas da lignina estão relacionadas à taxonomia das plantas. A lignina de madeira macia, por exemplo, é praticamente composta inteiramente de álcool coniferílico monolignol, e a lignina de madeira

dura apresenta uma mistura de álcool coníferílico e monolignol de álcool sinapílico, enquanto a lignina de gramíneas apresenta uma mistura de todas as três unidades aromáticas (álcool p-cumarílico, álcool coníferílico e sinapila álcool) (MU *et al.*, 2018; RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019).

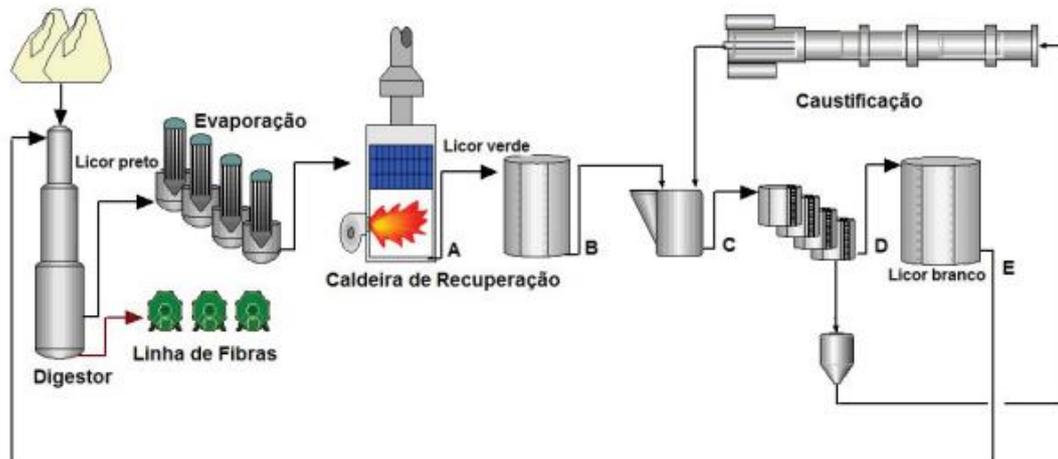
Assim, a lignina pode ter diferentes propriedades físico-químicas, dependendo da fonte vegetal. A lignina de madeira macia tem unidades quase inteiramente guaiacila, o que leva a uma lignina mais estável devido à ligação química no carbono C5 em monômeros de guaiacila, o que significa que o número de metoxila é menor do que aquele encontrado na lignina de madeira dura que tem siringila em sua composição em grandes quantidades. Portanto, a presença de metoxilato na lignina extraída da madeira de lei é maior. As unidades de siringila lignina são menos condensadas e possuem um grupo metoxi C5, o que aumenta sua reatividade química e torna a lignina de madeira dura mais suscetível ao ataque alcalino, tornando-as mais fáceis de remover e mais degradadas durante o processo de polpação. A ação do solvente pode, de fato, ser diferenciada, já que o metoxi pode trazer mais polaridade às unidades de lignina (LANGE; RULLI; CRESTINI, 2016).

A lignina era tratada como resíduo industrial, sem aplicações de alto valor agregado, até poucos anos atrás (CAO *et al.*, 2019; MATHEW *et al.*, 2018). Como resíduo, não era importante desenvolver processos que a mantivessem intacta como está na biomassa original, e dessa forma, os processos tradicionais são realizados em condições em que a lignina é progressivamente destruída, gerando fragmentos de menor massa molar e diferentes propriedades físico-químicas. Assim, além da origem da biomassa, o método de produção tem um efeito significativo na composição e nas propriedades da lignina obtida (MATHEW *et al.*, 2018). Os três processos industriais mais comuns de remoção de lignina da biomassa para obtenção de celulose pura são Sulfito, Kraft e Soda. Em geral, esses processos são conduzidos em meios fortemente ácidos ou alcalinos, buscando hidrolisar as ligações éter entre a lignina, a celulose e outros carboidratos residuais. Esses processos são usados principalmente na preparação de polpa celulósica. Os processos Kraft e Sulfito produzem mais de 90% da lignina industrial (ESPINOZA-ACOSTA *et al.*, 2018), que é usada principalmente como fonte de energia em fornos industriais. Porém, esses processos produzem lignina com maior teor de impurezas, com altos teores de cinzas e enxofre, tornando-os menos reativos (ESPINOZA-ACOSTA *et al.*, 2018).

1.2.1.1 Lignina derivada do processo Kraft

O processamento da biomassa lignocelulósica abrange várias etapas, as quais envolvem o uso de produtos químicos e tratamento térmico. A polpação Kraft é a forma mais comum de polpação, representando 80% do total da indústria de polpação química (CHEREMISINOFF; ROSENFELD, 2010). Esse tipo de polpação envolve a digestão de materiais lignocelulósicos, como cavacos de madeira, em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) - licor branco - em uma faixa de pressão e temperatura elevada (~180°C), por 2 h para separar a lignina da celulose sob condições de pH básico (~ pH 13). O pH básico leva à ionização de grupos hidroxila fenólicos da lignina, dessa forma a lignina que une as fibras de celulose na madeira é dissolvida quimicamente por esse licor branco. Após a deslignificação, as fibras são lavadas e branqueadas quimicamente, por meio de uma série de processos químicos que utilizam oxigênio, peróxido de hidrogênio, soda cáustica e dióxido de cloro, entre outros agentes de branqueamento. Por fim, as fibras são drenadas, prensadas e secas termicamente. Após o isolamento da celulose, a lignina com resquícios de polioses é coletada na forma de licor negro fraco (AHMAD; PANT, 2018; BONHIVERS; STUART, 2013), a Figura 3 representa uma visão geral do ciclo de recuperação Kraft. O licor negro fraco é então concentrado em evaporadores - nessa etapa o licor negro fraco passa a se chamar licor negro forte - e, em seguida, é queimado na caldeira de recuperação para produzir vapor e recuperar os produtos químicos inorgânicos utilizados. Os produtos químicos inorgânicos usados formam um fundido composto de carbonato de sódio e sulfeto de sódio, que é coletado no fundo da caldeira de recuperação (Figura 3 A). O fundido é dissolvido, para formar “licor verde” (Figura 3 B), e por meio da adição de cal nesse licor, acontece a reação de caustificação (Figura 3 C), onde o carbonato de sódio (Na₂CO₃), presente no licor verde, é convertido em hidróxido de sódio (Figura 3 D), regenerando assim o licor de polpação (denominado “licor branco” – Figura 3 E).

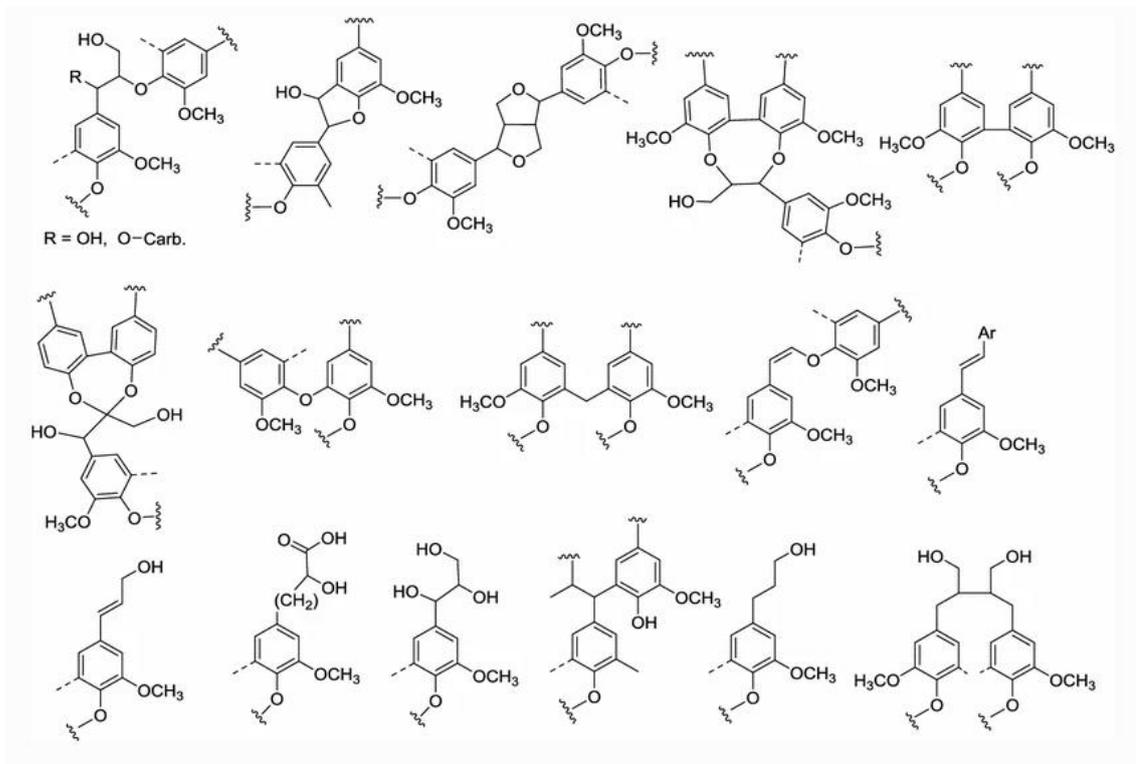
Figura 3. Visão geral do ciclo dos licores da recuperação química envolvidos no processo Kraft



Fonte: DE SOUZA & DE MELO (2017).

Em comparação com a lignina presente na madeira, a lignina Kraft sofre mudanças em sua estrutura química devido a despolimerização ocorrida durante o processo de polpação, onde as ligações éter- α , β -0-4 e as rede de ligações entre a lignina e os polissacarídeos são altamente degradadas, deixando apenas pequenas quantidades de ligações lignina-carboidrato intactas na lignina dissolvida (MATSUSHITA, 2015). Dessa forma, o processo Kraft gera uma lignina altamente polidispersa contendo fragmentos de diferentes massas molares médias (ARAÚJO *et al.*, 2020). Na madeira de eucalipto, principal matéria-prima do processo Kraft, a lignina é geralmente formada pelas unidades siringila e guaiacila (S-G). A Figura 4 apresenta algumas estruturas representativas da lignina Kraft.

Para obter a lignina Kraft, uma precipitação ácida ou tratamento enzimático é tipicamente realizado. No entanto, é extremamente complexa a remoção completa dos derivados de carboidratos, resultando em contaminação. É normalmente constatado a presença de enxofre elementar e alguns extrativos na lignina Kraft. O enxofre é difícil de ser removido devido a esse estar quimicamente ligado à lignina. Esta característica restringe a utilização desta lignina em algumas aplicações como a síntese de polímeros e substância de baixa massa molar. O enxofre é tóxico para a maioria dos catalisadores usados na indústria e nenhum método pode garantir a remoção total do enxofre (GELLERSTEDT, 2015; KOMURA, 2015).

Figura 4. Estruturas parciais de lignina Kraft

Fonte: MATSUSHITA, 2015.

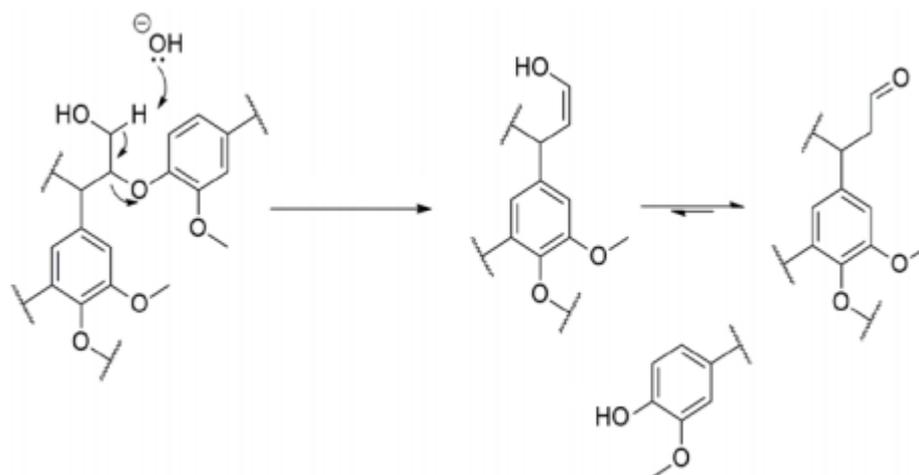
1.2.1.2 Fracionamento de lignina

O isolamento da lignina dos tecidos vegetais envolve necessariamente a ruptura das ligações químicas com a consequente diminuição da massa molar média. As massas molares dos fragmentos de lignina solubilizados são consequência do isolamento, da matéria-prima e do método de determinação utilizado. Em geral, os fragmentos de lignina liberados em solução durante os processos de isolamento são bastante heterogêneos em relação à massa molar média, apresentando, portanto, alta polidispersidade (LIAO *et al.*, 2020).

O conhecimento das ligações existentes entre os monômeros de lignina que incluem ligações do tipo β-O-4, α-O-4, 5-5, β-β, 4-O-5, β-5, ou β-1, é extremamente importante, visto que o fracionamento seletivo da macromolécula de lignina pode gerar monômeros capazes de produzir produtos de maior valor agregado. A ligação mais comum entre os monômeros é a ligação éter β-O-4, que representa de 50% (lignina de madeira macia) a 65% (lignina de madeira dura) de todas as ligações inter-subunidades deste tipo. Quando pouco degradada a macromolécula de lignina não apresenta uma quantidade tão expressiva de OH fenólico, do que quando comparado com seus precursores. Assim, quanto mais os monômeros de lignina forem ligados uns aos outros, menor será a quantidade de OH fenólico presente em sua estrutura. Quando a ligação β-O-4 é quebrada ocorre à formação de OH fenólico, tal evento pode ser

observado na Figura 5. Logo, quanto mais degradada a cadeia da lignina estiver, maior será a presença de OH fenólico (BEHLING; VALANGE; CHATEL, 2016).

Figura 5. Esquema parcial da quebra da ligação β -O-4



Fonte: Adaptado de XU *et al.*, 2014.

Como ocorre com os polímeros sintéticos em geral, muitos parâmetros e propriedades da lignina estão intimamente relacionados à sua massa molar média. O conhecimento da massa molar média, somado a outros dados de caracterização da lignina pode levar a uma determinação completa dos parâmetros estruturais (RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019). Alguns exemplos são a relação entre a presença de estruturas condensadas e os níveis de hidroxilas fenólicas na lignina em função da massa molar média. Em muitas áreas de pesquisa e em algumas aplicações, o uso de frações de lignina de baixa polidispersidade é essencial. Um exemplo típico é o uso dessas frações como modelo em técnicas usualmente utilizadas na caracterização da lignina. Por exemplo, na análise das massas molares médias por Cromatografia de Exclusão de Tamanho de Alta Pressão (HPSEC), essas frações de polidispersidade baixa têm sido usadas em calibrações de coluna em estudos comparativos com padrões de poliestireno (BOTARO; CURVELO, 2009). Essas frações ou padrões de lignina podem ser analisados por vários métodos analíticos que fornecem valores absolutos para suas massas molares médias (RALPH; LAPIERRE; BOERJAN, 2019). Em geral, tanto para polímeros sintéticos quanto para lignina, o conhecimento analítico prévio da massa molar é extremamente oportuno e deve, como regra, preceder um experimento em uma escala preparativa.

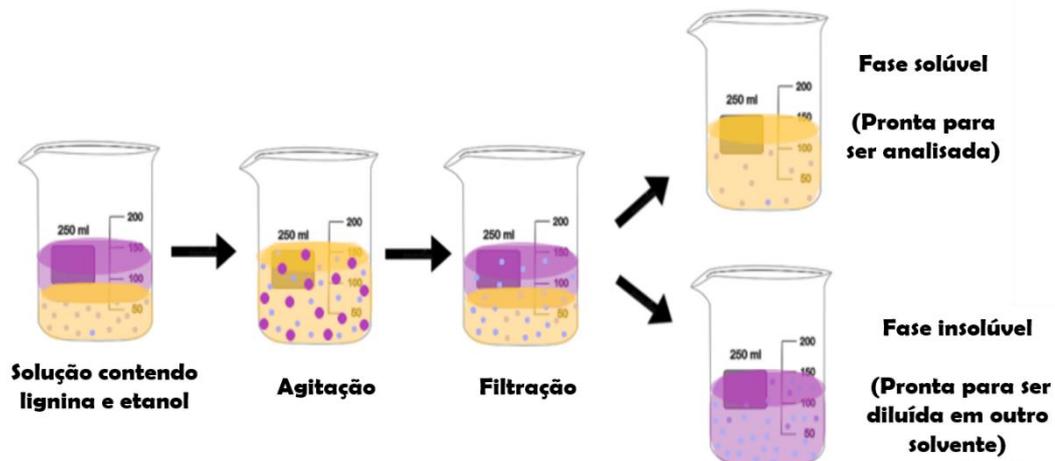
O processo de fracionamento da lignina pode ser melhor elaborado quando suas principais características são conhecidas. Essas operações preliminares ao fracionamento envolvem, entre outros fatores, o conhecimento dos solventes e não solventes (ou precipitantes)

e do objetivo a ser alcançado com o método de fracionamento. Em geral, os métodos de fracionamento de lignina podem ser divididos com base nos princípios envolvidos nas técnicas empregadas. As principais classes envolvem fracionamento por precipitação (ARNI, 2018; LOURENÇON *et al.*, 2015; WANG; CHEN, 2013), extração (ARAÚJO *et al.*, 2020; DUVAL *et al.*, 2016; KUMAR; VIJAYSHANKAR; PASUPATHI, 2018) e gradiente de eluição (ANDRIANOVA *et al.*, 2018).

1.2.1.2.1 Fracionamento sequencial em solvente orgânico

O uso de solventes orgânicos é um dos métodos mais relatados na literatura para o fracionamento de lignina, e tem sido demonstrado que a extração sequencial utilizando esses tipos de solventes leva a frações menos dispersas (JIANG *et al.*, 2019; PARK *et al.*, 2018). A dispersividade é obtida pela razão de M_w/M_n (Massa molar ponderal média/Massa molar numérica média) para uma estimativa da distribuição de massa molar, e é frequentemente chamada de índice de polidispersividade (PDI). O princípio básico empregado pela técnica de fracionamento por solventes é baseado na solubilidade parcial de polímeros em solventes. Devido ao fato da lignina ser uma macromolécula, com diferentes grupos funcionais e diferentes tamanhos, esses fatores afetam a solubilidade da mesma em diferentes solventes. Como há diferenças de solubilidade na cadeia da lignina, devido a sua heterogeneidade, tem sido utilizada a dissolução da lignina em variados solventes para a obtenção de lignina com baixa polidispersividade (LIU *et al.*, 2018a), conforme Figura 6, por meio do uso de diferentes solventes orgânicos como etanol, metanol, diclorometano, acetona, dentre outros (DOMÍNGUEZ-ROBLES *et al.*, 2017). Considerado um método rápido e simples que possibilita selecionar faixas específicas de massas molares de lignina, por meio da utilização de solventes com diferentes polaridades. Outro ponto que agrega nesse processo, é que os solventes podem ser recuperados para serem utilizados em novos fracionamentos, tornando-o um método mais sustentável e economicamente viável (DOMÍNGUEZ-ROBLES *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018b). Esses dois fatores são imprescindíveis e cruciais, para que o fracionamento por solventes orgânicos tenha possibilidade de futuramente ser implementado em escala industrial.

Figura 6. Imagem ilustrativa do fracionamento sequencial em solventes orgânicos



Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al.* (2021).

AJAO *et al.* (2019) desenvolveram um processo sustentável à base de solventes “verdes”, no caso, acetato de etila, metanol e acetona, para homogeneização da lignina, separando-a em frações de baixa massa molar e frações de alta massa molar. Este estudo mostrou que, misturas de solventes envolvendo água, podem reduzir significativamente os impactos de custo, ambientais, saúde e segurança do fracionamento da lignina. De acordo com os autores, a avaliação técnico-econômica confirmou a viabilidade do processamento em larga escala de 50 toneladas/dia de lignina. Outro trabalho com proposta similar é de JÄÄSKELÄINEN *et al.* (2017) o qual, forneceu uma seleção de solventes “verdes” para um processo de fracionamento de lignina simples, facilmente escalável e ajustável para produzir lignina com qualidade constante e alta pureza (RAMAKOTI *et al.*, 2019).

O fracionamento sucessivo também é eficaz na obtenção de fragmentos de lignina com diversidade nas principais ligações e grupos funcionais. Algumas vantagens relatadas na literatura incluem o aumento, por fracionamento, de alguns grupos funcionais ativos, como grupos hidroxifenólicos e grupos metoxila (CHEN; CHENG; WU, 2020; DE MENEZES NOGUEIRA *et al.*, 2019; HASHMI *et al.*, 2020). No caso, a maior parte dos trabalhos destacam que com o aumento da massa molar ocorre a diminuição de grupos metoxila e grupos hidroxifenólicos (HO SEO *et al.*, 2019). Essa abordagem proporcionou às frações de lignina versatilidade na preparação e aplicação em termoplásticos, materiais de carbono derivados de lignina, antioxidantes e combustíveis aromáticos e produtos químicos (SONG *et al.*, 2020).

1.2.1.3 Aplicações de lignina

Frequentemente utilizada na indústria de produção de papel e celulose para a geração de calor mediante queima. O amplo uso de lignina como combustível ocorre em razão de sua estrutura heterogênea e extremamente complexa (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2020). Sua aplicação no desenvolvimento de produtos de maior valor agregado é limitada, devido às propriedades indesejáveis como: estrutura amorfa, baixa solubilidade em solventes orgânicos e ampla distribuição de frações com diferentes massas molares (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; RAGAUSKAS *et al.*, 2014). WANG *et al.* relataram que a síntese de polímeros (semi) aromáticos a partir de derivados de lignina é de grande interesse, pois os compostos aromáticos são intermediários essenciais na fabricação de polímeros e a lignina é a principal fonte de substratos de base biológica aromática. Fenóis com uma variedade de estruturas químicas podem ser obtidos a partir da desconstrução da lignina (BANU *et al.*, 2019; BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; GONG *et al.*, 2020; LLEVOT *et al.*, 2016; ZEVALLOS TORRES *et al.*, 2020).

A percepção do aproveitamento da lignina por outras vias de conversão proporciona não só a geração de energia e calor, como também a geração de insumos químicos com potencial de substituição aos derivados do petróleo (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; DESSBESELL *et al.*, 2020; PAONE; TABANELLI; MAURIELLO, 2020). As superações necessárias para o desenvolvimento de tecnologias capazes de disponibilizar o potencial aromático mais abundante do mundo são citadas por WANG *et al.* (WANG *et al.*, 2018). Dentre os desafios encontrados, o principal é o fracionamento da macromolécula de lignina.

1.3 Resinas fenólicas

1.3.1 Breve histórico

As resinas fenólicas foram os primeiros plásticos totalmente sintéticos inventados. O estudo e desenvolvimento de resinas fenólicas teve seu início em 1853 com as observações de Gerhardt sobre a formação de resina insolúvel durante a desidratação do salicilato de sódio (DETLEFSEN, 2002). No ano de 1872, A. Von Baeyer foi creditado com o primeiro reconhecimento da natureza geral da reação entre fenóis e aldeídos, tal fato ocorreu enquanto pesquisava os diferentes pigmentos originados da reação entre o fenol e o formaldeído. Até este momento, ainda não existia uma aplicação para este tipo de material e os estudos sobre resinas fenólicas continuaram até 1889 quando então Claisen e Kleeberg obtiveram uma resina reticulada e insolúvel, a partir da reação contendo excesso de formaldeído e ácido clorídrico (DETLEFSEN, 2002; TANG *et al.*, 2021).

Na era de 1890-1910 houve um interesse significativo no desenvolvimento de processos comerciais baseados em resinas fenólicas. A primeira ideia de uma possível aplicação para este tipo de resina surgiu a partir dos trabalhos realizados por Speier, Smith e Luft por volta de 1900 (DETLEFSEN, 2002), que identificaram a utilização deste material como isolante térmico e como um possível substituto da ebonita e da madeira. Em meados de 1900, Smith patenteou processos para a fabricação de artigos moldados comercialmente úteis a partir de fenólicos. Seus produtos eram feitos com fenol, paraldeído (2,4,6-trimetil-1, 3,5-trioxano) ou paraformaldeído e aditivos na presença de HCl em temperaturas elevadas. Mais tarde, descobriu-se que era possível empregar estas resinas (com ou sem carga) como revestimentos a prova d'água, na confecção de fibras, na fabricação de bolas de bilhar, botões entre outras. Neste mesmo período, a empresa Louis Blumer patenteou a produção de resinas fenólicas sólidas e solúveis utilizando ácidos orgânicos como catalisador. O produto foi conhecido como Lacaína e pode ser vendido pela primeira vez em escala comercial (DETLEFSEN, 2002).

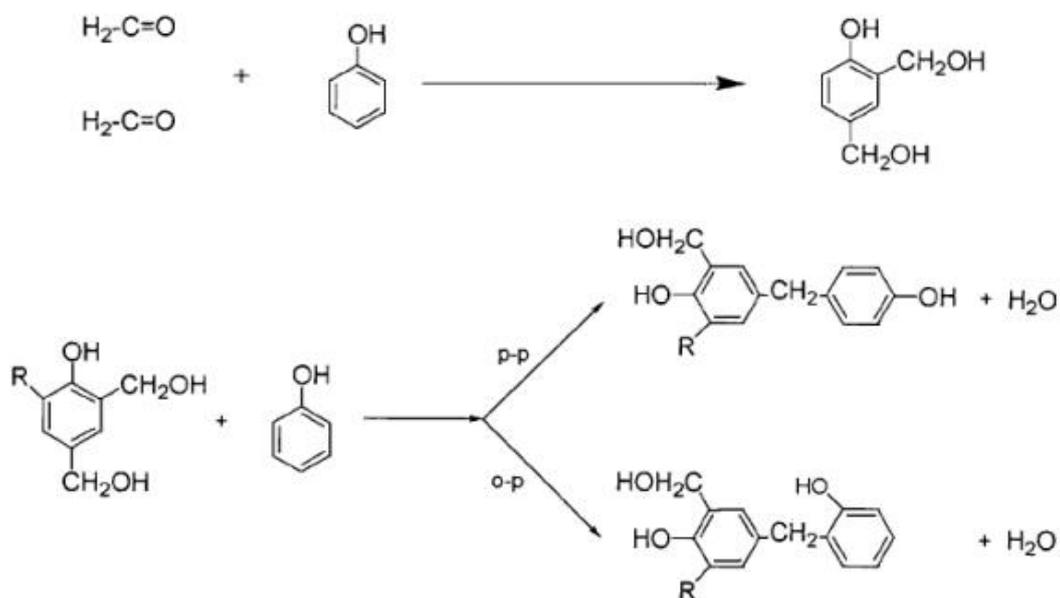
Outros pesquisadores como Henschke, Fayolle, Story e Laire, prosseguiram com os estudos e aperfeiçoaram a síntese desta resina, desenvolvendo novos produtos para diversas aplicações (DETLEFSEN, 2002). Mas foi em 1907 que o Dr. Leo H. Baekeland patenteou o processo de fabricação de resinas fenólicas envolvendo pressão e calor. Essa patente descrevia um meio para aplicar cura rápida a uma composição de moldagem em uma forma predeterminada pela forma do molde. Por meio deste processo, foi possível desenvolver resinas cuja aplicação se estendeu pelo mundo afora, tornando as resinas a base de fenol e formaldeído o primeiro material polimérico sintético a ser produzido e vendido comercialmente. Em 1909, Dr. Baekeland patenteou o Baquelite, cujo nome tornou-se sinônimo deste material (HIRANO; ASAMI, 2013). Com exceção das invenções de Baekeland, nenhuma dessas primeiras tecnologias baseadas em fenólicos obteve sucesso comercial significativo na época, embora os fenólicos tenham sido usados com sucesso em muitas dessas aplicações posteriormente (DETLEFSEN, 2002).

1.3.2 Tipos e características

A resina fenol-formaldeído é um termorrígido reticulado, produzido por meio de reações químicas de condensação entre um fenol e um aldeído, liberando água como principal coproduto, Figura 7. Apesar do fenol e formaldeído (altamente reativo) serem os reagentes mais comuns, outros fenóis (m-cresol, resorcinol) e aldeídos (furfural) podem ser usados (DOS SANTOS, 2008). As suas estruturas químicas dependem basicamente da relação molar entre os componentes presentes, do meio reacional (pH ácido ou básico), da temperatura de síntese e da

concentração do catalisador. A formação de resinas poliméricas a base de fenol e formaldeído compreende três etapas distintas que devem ser cuidadosamente controladas a fim de se obter o produto desejado: i) Adição do formaldeído ao fenol juntamente com o catalisador ácido ou básico; ii) Crescimento da cadeia polimérica ou formação de um pré-polímero em temperaturas inferiores a 100 °C; iii) Ocorrência da reação de cura ou reticulação em temperatura acima de 100 °C (TANG *et al.*, 2021).

Figura 7. Esquema da reação de condensação entre formaldeído e fenol



Fonte: DOS SANTOS (2008).

As resinas fenólicas podem ser divididas em duas classes: resinas resol e novolaca. As resinas resóis são obtidas por meio do uso de altas temperaturas (até 250°C), com auxílio de catalisadores alcalinos e as resinas novolaca são sintetizadas em meios ácidos. Para sistemas cujo meio reacional ocorre em pH ácido a velocidade de reação de condensação é proporcional à concentração de hidrogênio, enquanto para sistemas em meio alcalino a velocidade de reação é proporcional à concentração de íons hidroxilas. Para quantidades equimolares de fenol e formaldeído (ou um excesso deste) em meio alcalino, a reação de condensação ocorre de forma controlada formando produtos em uma única etapa (resóis). Para situações onde o pH do meio é ácido, a reação se torna incontrolável (DETLEFSEN, 2002; TANG *et al.*, 2021). Três tipos de catalisadores são comumente usados na preparação de resinas fenólicas: catalisadores alcalinos, catalisadores de óxido de metal alcalino-terroso e catalisadores ácidos. Os catalisadores alcalinos mais comumente usados incluem hidróxido de sódio (1% ou menos),

25% (fração de massa) amônia, água (0,5–3,0%) e hidróxido de bário (1,0–1,5%) (ZUO *et al.*, 2019). Os catalisadores de ácido que são comumente usados incluem ácido clorídrico (0,05–0,3%), H_2CO_3 e ácidos orgânicos (1,5–2,5%) (TANG *et al.*, 2021).

As principais características das resinas fenólicas são: resistência adesiva, estabilidade térmica e mecânica, capacidade de agir como isolante elétrico e térmico. Dependendo da proporção de cada reagente, tempo de polimerização, podem ser obtidas na forma líquida ou sólida. No estado líquido são viscosas, com uma viscosidade variando entre 80 a 4000 cp a 25 °C, dependendo do grau de condensação. Sua densidade se encontra entre 1,0 a 1,25, e são solúveis em álcool, éteres, cetonas e, alguns tipos, em água (DETLEFSEN, 2002; TANG *et al.*, 2021; ZUO *et al.*, 2019). Deve-se ressaltar que, além de sua resistência a altas temperaturas, as resinas fenólicas possuem também excelente resistência elétrica e química, principalmente a solventes clorados. Embora essas resinas sejam consideradas como polímeros resistentes à elevadas temperaturas, as resinas fenólicas possuem como principal desvantagem a moderada estabilidade termo-oxidativa, que é a principal causa de sua degradação. Tal fato está relacionado à sua inerente fragilidade, à liberação de voláteis via reação de condensação (ZHANG *et al.*, 2020).

Devido as suas propriedades é possível entender a importância econômica que este tipo de resina apresenta nas distintas áreas da engenharia e demais campos industriais. A aplicação de resinas fenólicas no mercado mundial se faz presente atualmente em três grandes áreas: (i) na indústria moveleira; (ii) na moldagem de peças e (iii) na fabricação de produtos que necessitam de isolamento térmico. São mais conhecidas, entretanto, para a produção de produtos moldados como bolas de bilhar, bancadas de laboratório, revestimentos e adesivos, devido ao seu baixo custo e disponibilidade de matéria-prima (TANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2020). Ainda, a resina fenólica tornou-se um polímero indispensável nas áreas de eletrônica, maquinário, construção, aeroespacial, militar e defesa (LIU; ZENG; ZHENG, 2007).

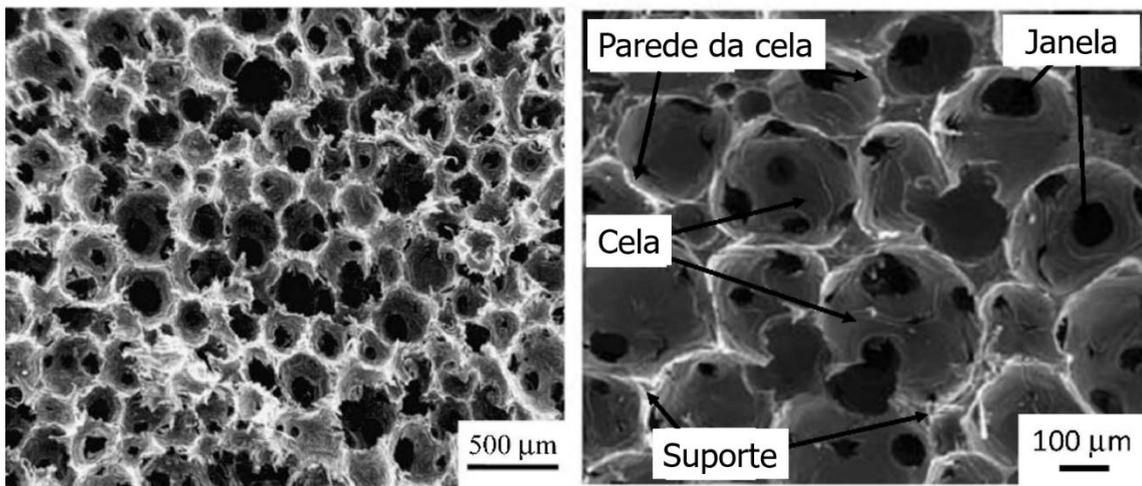
1.4 Espumas de Carbono (EC)

Espumas de carbono (EC) são materiais com estrutura de poros, formados principalmente de macroporos (células) que se ligam entre si. A primeira EC foi desenvolvida por Ford em 1960 usando fenol-formaldeído e, desde então, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas tanto na produção como na aplicação desses materiais. O grande incentivo nos estudos envolvendo as EC está relacionado às suas propriedades tais como densidade relativa leve ($< 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$), alta condutividade elétrica e térmica, tamanho de célula ajustável, elevada estabilidade térmica e caráter hidrofóbico da superfície, sendo estas propriedades obtidas pela

adesão entre as características fundamentais do carbono e a estrutura das espumas de carbono. A resistência térmica e a boa resistência à compressão de EC de origem fenólica são características relevantes para aplicações como em materiais semicondutores ou como isolamento acústico (SEO *et al.*, 2014).

Na Figura 8, a terminologia empregada para caracterizar EC foi ilustrada. As EC são compostas pelas células que são os macroporos, as paredes celulares (toda região que delimita os macroporos), as janelas que são os poros que interligam uma célula a outra e o suporte que são os pontos onde as células apoiam-se umas nas outras. Assim, EC podem ser definidas como materiais que possuem uma estrutura de poros abertos, na qual as celas (macroporos) podem estar conectadas umas às outras através de janelas, com a intenção de serem usadas como um espaço para introduzir outros tipos de materiais no interior para aprimorar suas funcionalidades (INAGAKI; QIU; GUO, 2015).

Figura 8. Micrografia de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de espuma de carbono e terminologia empregada para caracterizá-la.



Fonte: Adaptado de INAGAKI; QIU; GUO (2015).

Os processos de preparação de EC visam controlar a densidade, tamanho das células e das janelas, bem como as propriedades físicas das espumas sintetizadas. Esses processos podem ser classificados em: i) Sopros e carbonização, ii) Carbonização de molde, iii) Compressão de grafite esfoliada, iv) Montagem de nanofolhas de grafeno e v) outros. A carbonização de template está associada a cura de um polímero à adição de um material “template” que fornecerá a maior parte da porosidade da espuma resultante, sendo essa uma técnica promissora para controlar a estrutura dos poros de materiais de carbono, criando microporos, mesoporos e macroporos, diretamente sem perda marcada de carbono por oxidação (INAGAKI; QIU; GUO, 2015).

As espumas de carbono têm sido estudadas para armazenamento de energia térmica como recipiente e intensificador de condutividade térmica, para várias medições eletroquímicas como eletrodos para capacitores elétricos de dupla camada, para adsorção de metais potencialmente tóxicos em solução como o cobre, zinco e cádmio, adsorção/dessorção de espécies gasosas como peneiras moleculares, para limpeza e recuperação de óleos derramados e para reflexão de ondas eletromagnéticas (INAGAKI; QIU; GUO, 2015).

Nos últimos anos, a produção de EC utilizando precursores de fontes renováveis tem sido bastante investigada, tendo em vista à demanda de tecnologias que permitam a diminuição da emissão de poluentes responsáveis por mudanças climáticas, juntamente com os preços voláteis do petróleo e do poliuretano convencional. Devido ao caráter fenólico da estrutura da lignina, ela pode ser utilizada para substituir parcialmente o fenol na produção de resinas a partir da reação da lignina com formaldeído e fenol. As primeiras aplicações para esse uso da lignina foram na produção de adesivos, usados em aglomerados de madeira e similares. O interesse em substituir-se o fenol por lignina reside no fato de que o fenol é hoje obtido a partir de uma fonte não renovável, o petróleo, ao passo que a lignina pode ser obtida a partir de matéria prima renovável como, por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar. Há um grande número de relatos que discutem a preparação de resina de formaldeído à base de lignina (AKHIL; DEVENDRA; SUKUMARAN, 2020; DU *et al.*, 2014; KALAMI *et al.*, 2018; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). A maioria dos relatórios fala sobre a substituição parcial do fenol pela lignina. O principal obstáculo na substituição total do fenol pela lignina é devido à sua estrutura complexa, composição variável e baixa reatividade devido à menor disponibilidade de sítios reativos para reticulação com formaldeído. Faltam informações sobre a compreensão das propriedades físicas e químicas fundamentais da lignina e sua correlação com a fonte e o método de isolamento (YANG *et al.*, 2015).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, E.; PANT, K. K. **Lignin conversion: A key to the concept of lignocellulosic biomass-based integrated biorefinery**. India: Elsevier B.V., 2018.
- AJAO, O.; JEAIDI, J.; BENALI, M.; ABDELAZIZ, O. Y.; HULTEBERG, C. P. Green solvents-based fractionation process for Kraft lignin with controlled dispersity and molecular weight. **Bioresource Technology**, vol. 291, p. 121799, 2019.
- ANDRIANOVA, A. A.; YEUDAKIMENKA, N. A.; LILAK, S. L.; KOZLIAK, E. I.; UGRINOV, A.; SIBI, M. P.; KUBÁTOVÁ, A. Size exclusion chromatography of lignin: The mechanistic aspects and elimination of undesired secondary interactions. **Journal of Chromatography A**, vol. 1534, p. 101–110, 2018.
- AKHIL; DEVENDRA, L. P.; SUKUMARAN, R. K. Comparative evaluation of laccase mediated oxidized and unoxidized lignin of sugarcane bagasse for the synthesis of lignin-based formaldehyde resin. **Industrial Crops and Products**, vol. 150, p. 112385, 2020.
- ARAÚJO, L. C. P.; YAMAJI, F. M.; LIMA, V. H.; BOTARO, V. R. Kraft lignin fractionation by organic solvents: Correlation between molar mass and higher heating value. **Bioresource Technology**, vol. 314, p. 123757, 2020.
- ARNI, S. Al. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: A review. **Industrial Crops and Products**, vol. 115, p. 330–339, 2018.
- BANU, J. R.; KAVITHA, S.; KANNAH, R. Y.; DEVI, T. Y.; GUNASEKARAN, M.; KIM, S. H.; KUMAR, G. A review on biopolymer production via lignin valorization. **Bioresource Technology**, vol. 290, p. 121790, 2019.
- BEHLING, R.; VALANGE, S.; CHATEL, G. Heterogeneous catalytic oxidation for lignin valorization into valuable chemicals: What results? What limitations? What trends? **Green Chemistry**, vol. 18, no. 7, p. 1839–1854, 2016.
- BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. **Trends in Chemistry**, vol. 2, no. 5, p. 440–453, 2020.
- BONHIVERS, J. C.; STUART, P. R. **Applications of Process Integration Methodologies in the Pulp and Paper Industry**. Canada: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- BOTARO, V. R.; CURVELO, A. A. da S. Monodisperse lignin fractions as standards in size-exclusion analysis. Comparison with polystyrene standards. **Journal of Chromatography A**, vol. 1216, no. 18, p. 3802–3806, 2009.
- BOTARO, V. R.; RODRIGUES, J. S. A desconstrução dos tecidos vegetais e possibilidades atuais de produção de novos materiais. 1. ed. Goiânia: Editora Espaço Acadêmico, 2019. v. 1. 134p.
- BRANDT, A.; GRÄSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**, vol. 15, no. 3, p. 550–583, 2013.
- CAO, Y.; CHEN, S. S.; ZHANG, S.; OK, Y. S.; MATSAGAR, B. M.; WU, K. C. W.;

TSANG, D. C. W. Advances in lignin valorization towards bio-based chemicals and fuels: Lignin biorefinery. **Bioresource Technology**, vol. 291, p. 121878, 2019.

CHEN, S.; CHENG, H.; WU, S. Pyrolysis characteristics and volatiles formation rule of organic solvent fractionized Kraft lignin. **Fuel**, vol. 270, p. 117520, 2020.

CHEREMISINOFF, N. P.; ROSENFELD, P. E. Sources of air emissions from pulp and paper mills. **Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production**, vol. 2, p. 179–259, 2010.

DE BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, vol. 247, p. 1144–1154, 2018.

DE JONG, E.; JUNGMEIER, G. **Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries**. USA: Elsevier B.V., 2015.

DE MENEZES NOGUEIRA, I.; AVELINO, F.; DE OLIVEIRA, D. R.; SOUZA, N. F.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Organic solvent fractionation of acetosolv palm oil lignin: The role of its structure on the antioxidant activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 122, p. 1163–1172, 2019.

DE SOUZA, G. E. S.; DE MELO, F. A. Determinação da composição química de licores do processo Kraft empregando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada. **O Papel**, vol. 78, no. 9, p. 85–91, 2017.

DESSBESELL, L.; PALEOLOGOU, M.; LEITCH, M.; PULKKI, R.; XU, C. (Charles). Global lignin supply overview and Kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 123, p. 109768, 2020.

DETFLESEN, W. D. Phenolic resins: some chemistry, technology, and history. **Adhesion Science and Engineering**, no. 1877, p. 869–945, 2002.

DOMÍNGUEZ-ROBLES, J.; TAMMINEN, T.; LIITIÄ, T.; PERESIN, M. S.; RODRÍGUEZ, A.; JÄÄSKELÄINEN, A. Aqueous acetone fractionation of Kraft, organosolv and soda lignins. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 106, p. 979–987, 2017.

DONG, Y.; SHAO, J.; CHEN, C.; LI, H.; WANG, R.; CHI, Y.; LIN, X.; CHEN, G. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. **Carbon**, vol. 50, no. 12, p. 4738–4743, 2012.

DOS SANTOS, A. M. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos à base de resinas fenólicas e fibras de vidro**. 2008. p. 133, 2008.

DRAGONE, G.; KERSSEMAKERS, A. A. J.; DRIESSEN, J. L. S. P.; YAMAKAWA, C. K.; BRUMANO, L. P.; MUSSATTO, S. I. Innovation and strategic orientations for the development of advanced biorefineries. **Bioresource Technology**, vol. 302, p. 122847, 2020.

DU, J.; TAN, E.; KIM, H. J.; ZHANG, A.; BHATTACHARYA, R.; YAREMA, K. J. Comparative evaluation of chitosan, cellulose acetate, and polyethersulfone nanofiber scaffolds for neural differentiation. **Carbohydrate Polymers**, vol. 99, p. 483–490, 2014.

DUVAL, A.; VILAPLANA, F.; CRESTINI, C.; LAWOKO, M. Solvent screening for the fractionation of industrial Kraft lignin. **Holzforschung**, vol. 70, no. 1, p. 11–20, 2016.

ESPINOZA-ACOSTA, J. L.; TORRES-CHÁVEZ, P. I.; OLMEDO-MARTÍNEZ, J. L.; VEGA-RIOS, A.; FLORES-GALLARDO, S.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A. Lignin in storage and renewable energy applications: A review. **Journal of Energy Chemistry**, vol. 27, no. 5, p. 1422–1438, 2018.

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J.; ERDOCIA, X.; SÁNCHEZ, C.; GONZÁLEZ ALRIOLS, M.; LABIDI, J. Lignin depolymerization for phenolic monomers production by sustainable processes. **Journal of Energy Chemistry**, vol. 26, no. 4, p. 622–631, 2017.

FURTADO JUNIOR, J. C.; CARLOS, J.; PALACIO, E.; CORADI, R.; EDUARDO, E.; LORA, S.; EDUARDO, J.; MARTÍN, A.; REYES, M.; ALMAZÁN, O.; SYSTEMS, E.; MECHANICAL, P.; COLLEGE, E. Biorefineries productive alternatives optimization in the brazilian sugar and alcohol industry. **Applied Energy**, vol. 259, p. 113092, 2020.

GELLERSTEDT, G. Softwood Kraft lignin: Raw material for the future. **Industrial Crops & Products**, vol. 77, p. 845–854, 2015.

GILJE, S.; HAN, S.; WANG, M.; WANG, K. L.; KANER, R. B. A chemical route to graphene for device applications. **Nano Letters**, vol. 7, no. 11, p. 3394–3398, 2007.

GONG, X.; LIU, T.; YU, S.; MENG, Y.; LU, J.; CHENG, Y.; WANG, H. The preparation and performance of a novel lignin-based adhesive without formaldehyde. **Industrial Crops & Products**, vol. 153, p. 112593, 2020.

HASHMI, S. F.; MERIÖ-TALVIO, H.; RUUTTUNEN, K.; SIXTA, H. Influence of reaction conditions on solvolysis of organosolv lignin using water and green organic co-solvents as reaction medium. **Fuel Processing Technology**, vol. 197, p. 106200, 2020.

HIRANO, K.; ASAMI, M. Phenolic resins-100 years of progress and their future. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 73, no. 2, p. 256-269, 2013.

HO SEO, J.; JEONG, H.; LEE, H. W.; CHOI, C. S.; BAE, J. H.; LEE, S. M.; KIM, Y. S. Characterization of solvent-fractionated lignins from woody biomass treated via supercritical water oxidation. **Bioresource Technology**, vol. 275, p. 368–374, 2019.

INAGAKI, M.; QIU, J.; GUO, Q. Carbon foam: Preparation and application. **Carbon**, vol. 87, p. 128–152, 2015.

ISLAM, M. K.; WANG, H.; REHMAN, S.; DONG, C.; HSU, H. Y.; LIN, C. S. K.; LEU, S. Y. Sustainability metrics of pretreatment processes in a waste derived lignocellulosic biomass biorefinery. **Bioresource Technology**, vol. 298, no. December 2019, p. 122558, 2020.

JÄÄSKELÄINEN, A. S.; LIITIÄ, T.; MIKKELSON, A.; TAMMINEN, T. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. **Industrial Crops and Products**, vol. 103, p. 51–58, 2017.

JIANG, P.; LI, Q.; GAO, C.; LU, J.; CHENG, Y.; ZHAI, S.; AN, Q.; WANG, H. Fractionation of alkali lignin by organic solvents for biodegradable microsphere through self-assembly. **Bioresource Technology**, vol. 289, no. June, p. 121640, 2019.

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

KAMM, B. K. P. R. G. M. **Biorefineries - Industrial Processes and Products**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da Biomassa lignocelulósica**. 2015. 52 p. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2015.

KUMAR, N.; VIJAYSHANKAR, S.; PASUPATHI, P. Optimal extraction, sequential fractionation and structural characterization of soda lignin. **Research on Chemical Intermediates**, vol. 44, p. 5403-5417, 2018.

KUMAR, S.; AHLAWAT, W.; KUMAR, R.; DILBAGHI, N. Graphene, carbon nanotubes, zinc oxide and gold as elite nanomaterials for fabrication of biosensors for healthcare. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 70, p. 498–503, 2015.

LANGE, H.; RULLI, F.; CRESTINI, C. Gel Permeation Chromatography in Determining Molecular Weights of Lignins: Critical Aspects Revisited for Improved Utility in the Development of Novel Materials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, vol. 4, no. 10, p. 5167–5180, 2016.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, vol. 39, no. 7, p. 1266–1290, 2014.

LIAO, J. J.; LATIF, N. H. A.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HUSSIN, M. H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 162, p. 985–1024, 2020.

LIU, C.; SI, C.; WANG, G.; JIA, H.; MA, L. A novel and efficient process for lignin fractionation in biomass-derived glycerol-ethanol solvent system. **Industrial Crops and Products**, vol. 111, p. 201–211, 2018a.

LIU, C.; SI, C.; WANG, G.; JIA, H.; MA, L. A novel and efficient process for lignin fractionation in biomass-derived glycerol-ethanol solvent system. **Industrial Crops and Products**, vol. 111, p. 201–211, 2018b.

LIU, Y.; ZENG, K.; ZHENG, S. Organic-inorganic hybrid nanocomposites involving novolac resin and polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 67, no. 7, p. 627–635, 2007.

LLEVOT, A.; GRAU, E.; CARLOTTI, S.; GRELIER, S.; CRAMAIL, H. From Lignin-derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, vol. 37, no. 1, p. 9–28, 2016.

LOHRI, C. R.; FARAJI, A.; EPHATA, E.; RAJABU, H. M.; ZURBRÜGG, C. Urban biowaste for solid fuel production: Waste suitability assessment and experimental carbonization in Dar es Salaam, Tanzania. **Waste Management and Research**, vol. 33, no. 2, p. 175–182, 2015.

LOURENÇON, T. V.; HANSEL, F. A.; DA SILVA, T. A.; RAMOS, L. P.; DE MUNIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E. Hardwood and softwood Kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, vol. 154, p. 82–88, 2015.

MAINA, S.; KACHRIMANIDOU, V.; KOUTINAS, A. A roadmap towards a circular and sustainable bioeconomy through waste valorization. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, vol. 8, p. 18–23, 2017.

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part i. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 43, p. 1427–1445, 2015.

MAO, H. Y.; LAURENT, S.; CHEN, W.; AKHAVAN, O.; IMANI, M.; ASHKARRAN, A. A.; MAHMOUDI, M. Graphene: Promises, facts, opportunities, and challenges in nanomedicine. **Chemical Reviews**, vol. 113, no. 5, p. 3407–3424, 2013.

MARTINS, C. Z. **Avaliação Da Produção De Etanol De Segunda Geração**. 2018. 50 f. Universidade federal de uberlândia, 2018.

MATHEW, A. K.; ABRAHAM, A.; MALLAPUREDDY, K. K.; SUKUMARAN, R. K. **Lignocellulosic biorefinery wastes, or resources?** India: Elsevier B.V., 2018.

MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, vol. 61, p. 230-250, 2015.

MU, L.; WU, J.; MATSAKAS, L.; CHEN, M.; VAHIDI, A.; GRAHN, M.; ROVA, U.; CHRISTAKOPOULOS, P.; ZHU, J.; SHI, Y. Lignin from hardwood and softwood biomass as a lubricating additive to ethylene glycol. **Molecules**, vol. 23, no. 3, p. 1–10, 2018.

NGUYEN, L. T.; PHAN, D. P.; SARWAR, A.; TRAN, M. H.; LEE, O. K.; LEE, E. Y. Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion. **Industrial Crops and Products**, vol. 161, p. 113219, 2021.

OLIVEIRA, B. C. Complexidade em biorrefinarias. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado, p. 1–125, 2016.

PAONE, E.; TABANELLI, T.; MAURIELLO, F. The rise of lignin biorefinery. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, vol. 24, p. 1–6, 2020.

PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, vol. 24, no. 19, p. 10560–10564, 2008.

PARK, S. Y.; KIM, J. Y.; YOUN, H. J.; CHOI, J. W. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 106, p. 793–802, 2018.

RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery. **Science**, vol. 344, no.

6185, p. 709–721, 2014.

RALPH, J.; LAPIERRE, C.; BOERJAN, W. Lignin structure and its engineering. **Current Opinion in Biotechnology**, vol. 56, p. 240–249, 2019.

RAMAKOTI, B.; DHANAGOPAL, H.; DEEPA, K.; RAJESH, M.; RAMASWAMY, S.; TAMILARASAN, K. Solvent fractionation of organosolv lignin to improve lignin homogeneity: Structural characterization. **Bioresource Technology Reports**, vol. 7, p. 100293, 2019.

RODRIGUES, J. S.; CARMO, K. P.; FREITAS, R. R. M.; JOELEN, O.; LIMA, V.; BOTARO, V. R. Isolation and Characterization of Acetosolv Lignin Present in Sugarcane Isolamento e Caracterização de Lignina Acetossolve Extraída do Bagaço de. **Revista Virtual de Química**, vol. 12, no. 4, p. 2–12, 2020.

RODRIGUES, J. S.; LIMA, V.; ARAÚJO, L. C. P.; BOTARO, V. R. Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 60, no. 30, p. 10863–10881, 2021.

SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARAES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, vol. 35, no. 5, p. 1004–1010, 2012.

SEO, J.; PARK, H.; SHIN, K.; HYEON, S. Lignin-derived macroporous carbon foams prepared by using poly (methyl methacrylate) particles as the template. **Carbon**, vol. 76, p. 357–367, 2014.

SONG, Y.; JI, H.; SHI, X.; YANG, X.; ZHANG, X. Successive organic solvent fractionation and structural characterization of lignin extracted from hybrid poplar by deep eutectic solvent for improving the homogeneity and isolating narrow fractions. **Renewable Energy**, vol. 157, p. 1025–1034, 2020.

STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. B. T.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. **Nature**, vol. 442, p. 282–286, 2006.

SU, C. Y.; XU, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, J.; TANG, X.; TSAI, C. H.; LI, L. J. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. **Chemistry of Materials**, vol. 21, no. 23, p. 5674–5680, 2009.

TANG, K.; ZHANG, A.; GE, T.; LIU, X.; TANG, X.; LI, Y. Research progress on modification of phenolic resin. **Materials Today Communications**, vol. 26, no. November 2020, p. 101879, 2021.

TANISELASS, S.; ARSHAD, M. K. M.; GOPINATH, S. C. B. Graphene-based electrochemical biosensors for monitoring noncommunicable disease biomarkers. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 130, p. 276–292, 2019.

WANG, G.; CHEN, H. Fractionation of alkali-extracted lignin from steam-exploded stalk by gradient acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, vol. 105, p. 98–105, 2013.

WANG, H.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A.; YANG, B. From Lignin to Valuable Products – Strategies, Challenges, and Prospects. **Bioresource Technology**, vol. 271, p. 449–461, 2018.

XU, C.; ARANCON, R. A. D.; LABIDI, J.; LUQUE, R. Lignin depolymerisation strategies: Towards valuable chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, vol. 43, no. 22, p. 7485–7500, 2014.

YANG, S.; ZHANG, Y.; YUAN, T.; SUN, R. Lignin – phenol – formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. vol. 42493, p. 1–8, 2015.

ZEVALLOS TORRES, L. A.; LORENCI WOICIECHOWSKI, A.; DE ANDRADE TANOBE, V. O.; KARP, S. G.; GUIMARÃES LORENCI, L. C.; FAULDS, C.; SOCCOL, C. R. Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 263, p. 121499, 2020.

ZHANG, Y.; WANG, Q.; LI, R.; LOU, Z.; LI, Y. A novel phenolic foam-derived magnetic carbon foam treated as adsorbent for Rhodamine B: Characterization and adsorption kinetics. **Crystals**, vol. 10, no. 3, p. 1–14, 2020.

ZUO, Y.; LIU, W.; XIAO, J.; LI, X.; ZHAO, X.; WU, Y. NaOH and Ba(OH)₂ Compound Catalyzed Phenol-Resorcinol-Formaldehyde Copolycondensation Resin Adhesive for Recombined Bamboo. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, vol. 34, no. 2, p. 459–464, 2019.

Capítulo 2

Seleção de frações de lignina Kraft como substituto parcial de fenol na síntese de resinas fenólicas: correlação estrutura-propriedade

RESUMO

As resinas fenólicas são normalmente sintetizadas com fenol não renovável à base de petróleo, que têm efeitos adversos ao meio ambiente e a saúde humana. Para alcançar a produção verde e sustentável dessas resinas, é importante substituir o fenol tóxico não renovável. Aqui, uma estratégia foi proposta com o objetivo de descrever um método eficiente de fracionamento da lignina Kraft (LK) para extrair grandes quantidades de lignina de baixa massa molar, o qual indica a presença de maiores quantidades de grupos hidroxilas fenólicas. E então substituir parcialmente o fenol não renovável pelas frações de LK na síntese de resinas fenólicas. A LK da madeira de *Eucalyptus urograndis* foi refinado pelo processo de fracionamento em acetato de etila (AcEt). As resinas lignina-fenol-formaldeído (LFF) foram formuladas substituindo 25 e 50% do fenol pela lignina fracionada. As ligninas empregadas foram LK, fração de LK insolúvel em AcEt (FLIns) e fração de LK solúvel em AcEt (FLSol). As frações FLSol e FLIns foram analisadas quanto à composição, conteúdo de grupos funcionais e propriedades térmicas. Os resultados da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) indicaram que as frações de lignina de menor massa molar (FLSol) apresentaram maior solubilidade em AcEt. O conteúdo total de grupos hidroxila (por ^{31}P RMN) da fração AcEt solúvel aumentou para $4,73 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ após o fracionamento. A resina fenólica à base de monômeros derivados de FLSol apresentou resistência à adesão, temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica com valores próximos às resinas fenólicas comerciais. A resistência a adesão da resina FLSol-25 (150°C) mostrou um ganho de adesão de 23 e 29% maior em relação a LK-25 e FLIns-25. A melhor homogeneidade da resina LFF produzida a partir de FLSol, com 25% de substituição do fenol, resultou em propriedades de adesão semelhantes à resina de controle ($2,58\pm 0,13$ e $2,38\pm 0,23$ MPa para as amostras controle e FLSol, respectivamente). Por outro lado, a FLSol pode substituir diretamente 15% da resina FF comercial (correspondendo a $> 30\%$ de substituição de fenol) mostrando o desempenho adesivo semelhante ($4,71\pm 0,22$ e $4,56\pm 0,43$ MPa para as amostras controle e FLSol, respectivamente) ao controle comercial e significativamente superior ao FLIns ($3,38\pm 0,20$ MPa) e LK ($3,59\pm 0,23$ MPa).

Palavras-chave: Lignina Kraft; Fracionamento; Solventes orgânicos; grupos OH; Resinas fenólicas.

ABSTRACT

Phenolic resins are normally synthesized with non-renewable petroleum-based phenols, which have adverse effects on the environment and human health. To achieve green and sustainable production of these resins, it is important to replace non-renewable toxic phenol. In this work, a strategy was proposed aiming to describe an efficient Kraft lignin (KL) fractionation method to extract large amounts of low molar mass lignin to partially replace non-renewable phenol with the KL fractions in the synthesis of phenolic resins. KL from *Eucalyptus urograndis* wood was refined by a fractionation process in ethyl acetate (EtAc). The lignin-phenol-formaldehyde (LPF) resins were formulated by replacing 25 and 50% of phenol with the fractionated lignin. The lignin employed were KL, fraction of KL insoluble in EtAc (LFIns) and fraction of KL soluble in EtAc (FLSol). The FLSol and LFIns fractions were analyzed for composition, functional group content, and thermal properties. Gel Permeation Chromatography (GPC) results indicated that the lower molar mass lignin fractions (FLSol) showed higher solubility in EtAc. The total hydroxyl groups content (by ^{31}P NMR) of the soluble EtAc fraction increased to $4.73 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ after fractionation. The phenolic resin based on monomers derived from FLSol showed adhesion strength, glass transition temperature and thermal stability with values close to commercial phenolic resins. The bond strength of the FLSol-25 resin (150°C) showed an adhesion gain of 23 and 29% greater compared to LK-25 and LFIns-25. The better homogeneity of the LFF resin produced from FLSol, with 25% phenol replacement, resulted in adhesion properties similar to the control resin (2.58 ± 0.13 and 2.38 ± 0.23 MPa for the samples control and FLSol, respectively). On the other hand, FLSol can directly replace 15% of the commercial FF resin (corresponding to > 30% phenol replacement) showing similar adhesive performance (4.71 ± 0.22 and 4.56 ± 0.43 MPa for the control and FLSol samples, respectively) compared to the commercial control and significantly superior to LFIns (3.38 ± 0.20 MPa) and LK (3.59 ± 0.23 MPa).

Keywords: Kraft lignin; Fractionation; Organic Solvents; OH groups; Phenolic Resins.

1 INTRODUÇÃO

A utilização excessiva de combustíveis e produtos químicos derivados de matéria-prima não renovável está atingindo uma situação crítica, portanto, é imprescindível estabelecer novas técnicas para substituir os produtos provenientes de recursos fósseis (UZOEJINWA *et al.*, 2018). A integração da tecnologia de biorrefinaria para converter biomassa lignocelulósica derivada de resíduos em biocombustíveis e biopolímeros tem se mostrado cada vez mais importante e atual, devido a possibilidade de extrair valor de resíduos orgânicos ((BOTARO; RODRIGUES, 2019; MA *et al.*, 2019; MORENO *et al.*, 2019; VANDENBOSSCHE *et al.*, 2014)). A utilização apenas da celulose para fins comerciais, como o mais importante componente presente nos tecidos vegetais, tem se mostrado cada vez mais ultrapassada nas indústrias de celulose e papel (DRAGONE *et al.*, 2020). A desconstrução dos tecidos vegetais associada ao aproveitamento e obtenção de novos materiais potencialmente comercializáveis tornaram-se focos de um grande número de estudos científicos publicados nos últimos anos (BOTARO; RODRIGUES, 2019; MA *et al.*, 2019; MORENO *et al.*, 2019; VANDENBOSSCHE *et al.*, 2014).

A lignina não é apenas um dos três principais macromoleculares constituintes da biomassa lignocelulósica, mas também a maior fonte de polímeros aromáticos de natureza fenólica encontrados no meio ambiente (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; RAGAUSKAS *et al.*, 2014). Frequentemente utilizada como combustível, mediante queima, na indústria de produção de papel e celulose, o amplo uso de lignina como combustível ocorre em razão de sua estrutura heterogênea extremamente complexa (BERTELLA; LUTERBACHER, 2020; RODRIGUES *et al.*, 2020). Pesquisas anteriores confirmaram que a macromolécula de lignina é composta de unidades C-9 de fenilpropano ligadas por ligações éter (como β -O-4 e Alk-O-Alk) e ligações carbono-carbono (predominantemente 5-5, β -5, e β - β) (BALAKSHIN *et al.*, 2020; BALAKSHIN; CAPANEMA; CHANG, 2009; CHEN, 1991; ADLER, 1977; FREUDENBERG, 1969; SAKAKIBARA, 1991).

As resinas fenólicas mantêm interesse industrial e comercial, apesar do surgimento de várias novas classes de termorrígidos, polímeros de alto desempenho e vários outros materiais de nova geração (UZOEJINWA *et al.*, 2018). Tradicionalmente, o fenol e o formaldeído à base de petróleo não renováveis são usados para a síntese da resina fenólica, a natureza tóxica, cancerosa e ambientalmente perigosa desses produtos químicos requer substitutos denominados “verdes” (STERNBERG; SEQUERTH; PILLA, 2021). A substituição do fenol e do formaldeído por materiais sustentáveis e ecologicamente corretos tem atraído muito interesse nas últimas décadas (BERLIN; BALAKSHIN, 2014; GLASSER, 2019; HOLLADAY *et al.*,

2007; JĖDRZEJCZAK *et al.*, 2021; LORA; GLASSER, 2002; STERNBERG; SEQUERTH; PILLA, 2021). O grande número de grupos fenóis com posição orto livre nas moléculas de lignina o torna o principal candidato à substituição de fenóis derivados do petróleo, devido à sua capacidade de sofrer hidroximetilação e polimerização por condensação com formaldeído (STERNBERG; SEQUERTH; PILLA, 2021).

O uso de lignina em resinas de fenol-formaldeído (FF) tem uma história extremamente longa (LAMBUTH, 1989). Embora sua estrutura e desempenho sejam comparáveis aos polímeros de rede fenólica, como aditivo, a lignina enfrenta obstáculos como: heterogeneidade, cor escura, taxa de cura lenta e falta de reatividade química. Além disso, as resinas com adição de lignina são frequentemente limitadas a baixas taxas de adição e longos tempos de cura (GLASSER, 2019; LEWIS; LANTZY, 1989).

Para formulações de resina fenólica, sob condições não alcalinas ou não aquosas, a modificação química ou fracionamento torna-se fundamental (AREFMANESH *et al.*, 2022), uma vez que a maioria das fontes de lignina industriais não são completamente solúveis na maioria dos solventes comuns (GIGLI; CRESTINI, 2020). Para obter frações uniformes de lignina com propriedades bem definidas, vários métodos de fracionamento foram propostos (MÖRCK; YOSHIDA; KRINGSTAD, 1986; RODRIGUES, *et al.*, 2021). O fracionamento em solvente orgânico tem sido relatado como uma técnica promissora para controlar a distribuição de massa molar de várias frações de lignina (MÖRCK; YOSHIDA; KRINGSTAD, 1986; RODRIGUES *et al.*, 2021). Há um grande número de descobertas na literatura que discutem a preparação de resina de fenol-formaldeído à base de lignina (BERLIN; BALAKSHIN, 2014; GLASSER, 2019; HOLLADAY *et al.*, 2007; JĖDRZEJCZAK *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2019; LORA; GLASSER, 2002; RAO *et al.*, 2020; SAHOO; MISRA; MOHANTY, 2011; STERNBERG; SEQUERTH; PILLA, 2021). No entanto, existem muitos problemas não resolvidos relacionados à correlação estrutura-desempenho em aplicações de lignina-FF (BALAKSHIN *et al.*, 2021).

Para criar uma base científica sólida sobre a correlação estrutura-desempenho, este capítulo examinou a composição, características estruturais e reatividade química de diferentes frações de lignina Kraft (LK). A LK da madeira de *Eucalyptus urograndis* foi refinado por um processo de fracionamento sequencial em acetato de etila (AcEt). As frações geradas foram então utilizadas para sintetizar resinas de lignina-fenol-formaldeído (LFF) e cuidadosamente comparadas quanto à sua respectiva síntese e desempenho final. As propriedades das resinas sintetizadas e a resistência de adesão foram medidas de acordo com métodos padrão para tais materiais. A alta solubilidade (52,72%) da fração de lignina solúvel em AcEt (FLSol) e

eventualmente em misturas de LFF foi especulada como o ponto chave do presente estudo. A melhor homogeneidade da resina LFF produzida a partir de FLSol, com 25% de substituição do fenol, resultou em propriedades de adesão semelhantes à resina de controle ($2,58 \pm 0,13$ e $2,38 \pm 0,23$ MPa para as amostras controle e FLSol, respectivamente).

2 MATERIAIS E METÓDOS

2.1 Materiais

A lignina foi obtida por meio da precipitação do licor negro proveniente do processo industrial de polpação Kraft de madeira de *Eucalyptus urograndis*, fornecida pela fábrica de papel e celulose, SUZANO, localizada no estado de São Paulo - Brasil. O solvente acetato de etila P.A. 100 %, fenol cristal P.A.-A.C.S. (Ácido fénico), formaldeído P.A.-A.C.S., hidróxido de sódio lentilha P.A.-A.C.S., álcool etílico absoluto P.A. 99,8 %, Dioxano 1,4 P.A.-A.C.S. e acetona P.A.-A.C.S. 99 %, foram fornecidos pela marca Êxodo Científica. O tetra-hidrofurano (THF) P.A.-A.C.S., Piridina P.A.-A.C.S. e anidrido acético P.A.-A.C.S., foram fornecidos por Synth®.

2.2 Fracionamento da lignina Kraft

O método de fracionamento da LK para obtenção de frações homogêneas de baixa massa molar de lignina foi baseado no trabalho desenvolvido por MÖRCK; YOSHIDA; KRINGSTAD (1986). No estudo de PARK *et al.* (2018) as amostras de lignina foram fracionadas sequencialmente em solventes orgânicos de acordo com os parâmetros de solubilidade de *Hildebrand* ((MPa) $1/2$), estes foram: acetato de etila (18,6), 2-butanona (19,3), metanol (29,7), acetona (19,7), e dioxano/água (95:5 v/v) (21,9) (SCHUERCH, 1952). Segundo o estudo de PARK *et al.* (2018), as frações de lignina de baixa massa molar apresentaram alta solubilidade nos solventes orgânicos com os menores parâmetros de solubilidade de *Hildebrand*. Como o interesse do presente trabalho foi apenas nas frações de lignina de baixa massa molar, com alto teor de OH fenólico e baixa polidispersividade (ARAÚJO *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2018; VACHON *et al.*, 2020), a LK foi fracionado apenas pelo solvente AcEt. A melhor solubilidade das frações de baixa massa molar de lignina no AcEt foi relacionada ao parâmetro de solubilidade de *Hildebrand* do AcEt ser próximo das frações do analito (lignina de baixa massa molar), além disso AcEt faz ligações de hidrogênio com o OH livre presente em maior quantidade nas frações de baixa massa molar.

A razão de massa de LK foi de 5 g para 100 mL de AcEt (1:20 v/v). A solução (LK + solvente orgânico) foi mantida sob agitação durante 2 h à temperatura ambiente, depois filtrada em Fort Labor 20 C (filtro sinterizado com porosidade entre 10 e 16 micrômetros). Por meio de

uma filtração a vácuo, a LK insolúvel ficou retida no papel filtro, e então, foi seca em estufa a vácuo a 40°C por 24 h, para posterior análise. A solução contendo a fração de LK solúvel (lignina solúvel + AcEt), presente no kitassato após filtração a vácuo, foi recuperada por meio de evaporador rotativo (FISATOM, modelo 802), quando a solução contendo a LK solúvel atingiu ~15 mL o sistema foi desligado e a fração LK solúvel foi precipitada em ~45 mL de água deionizada, centrifugada e seca em estufa a vácuo a 40°C por 24 h, e depois analisada.

2.2.1 *Rendimento do processo de fracionamento*

O rendimento do fracionamento foi calculado baseando-se na massa inicial de LK e massa final de lignina solúvel e insolúvel. De acordo com a Equação 1.

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{m1}{m2} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: m1 = é a massa final de lignina solúvel ou insolúvel seca (g);

m2 = é a massa inicial de LK seca (g);

% Rendimento = rendimento do fracionamento (%).

2.3 Síntese da resina lignina-fenol-formaldeído

A síntese da resina foi realizada de acordo com a metodologia empregada por QU *et al.* (2017) e LIU *et al.* (2017), com exceção dos constituintes da resina, que ao invés de utilizar apenas amostras de lignina, foram utilizadas diferentes frações de lignina como fonte principal de fenol. As resinas foram compostas por: 25 e 50% de lignina fracionada. Sendo as ligninas empregadas: LK, fração de lignina insolúvel em AcEt (FLIns) e fração de lignina solúvel em AcEt (FLSol). As composições foram claramente descritas na Tabela 1, bem como as siglas empregadas para cada resina.

Tabela 1. Composição das resinas lignina-fenol-formaldeído.

Resina	Descrição	Lignina (%)	Fenol (%)
Controle	-	0	100
LK-25	Lignina Kraft	25	75
LK-50	Lignina Kraft	50	50
FLIns-25	Fração de lignina insolúvel em AcEt	25	75
FLIns-50	Fração de lignina insolúvel em AcEt	50	50
FLSol-25	Fração de lignina solúvel em AcEt	25	75
FLSol-50	Fração de lignina solúvel em AcEt	50	50

Fonte: Elaborado pela autora.

Em um balão reacional de três gargalos de 250 mL, equipado com agitador magnético, condensador de resfriamento, termômetro e banho de glicerina, foram adicionados cerca de 6 g

de fenol (Para a resina controle) a 10 mL de etanol e 0,3 g de NaOH (5% em massa do fenol). O balão foi mantido sob agitação e aquecimento em banho de água durante 20 min. Ao atingir a temperatura de 80°C, 9,5 mL de formaldeído (37% em massa) foram adicionados gota a gota a mistura. Após 4 h de reação, o balão foi resfriado à temperatura ambiente para parar a reação. A mistura viscosa resultante foi a resina de fenol-formaldeído (Controle). Procedimento semelhante ao descrito foi empregado para a síntese de outras diferentes resinas, onde diferentes frações de lignina foram utilizadas em substituição ao fenol, conforme a Tabela 1.

2.4 Teor de cinzas

O teor de sólidos foi realizado para a verificação da existência de contaminantes na LK e suas frações, e nas amostras de resina LFF, por derivados químicos do processo Kraft como hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). O teor de cinzas foi determinado pelo teor de resíduos da queima completa da LK e de suas frações, conforme ASTM D1102-84 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013). O cadinho utilizado no processo foi previamente calcinado em mufla (Modelo LF0212, Jung, Brasil) a 950°C durante 30 min. Em seguida, foi pesado cerca de 1,0 g de amostra de LK e adicionado em um cadinho de porcelana de massa conhecida à 600°C durante 6 h. Após este intervalo, o cadinho foi colocado e mantido no dessecador até alcançar a temperatura ambiente e então pesado.

O teor de cinzas da amostra foi determinado pela diferença entre a massa inicial e final, de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: m₁ = massa de cinzas (g);

m₂ = massa da amostra inicial (g);

% Cinzas = teor de cinzas (%).

2.4.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

O EDS (Energy Dispersive System), também conhecido como análise de energia dispersiva de raios-X, é um sistema acoplado ao Microscópio eletrônico de varredura (marca Hitachi, modelo TM3000, localizado no laboratório de Materiais Lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - câmpus Sorocaba), que a partir da emissão de raios-X característicos, determina semiquantitativamente a composição química da amostra em estudo. As amostras foram fixadas em suporte metálico sobre fita adesiva dupla face de carbono, com tensão de aceleração aplicada de 15 kV. Picos $\geq 0,4$ cps/ev (contagens por

segundo por elétron-volt) foram considerados ao longo de todo o espectro de 0 a 10 keV (kiloelétron-volt). As cinzas da LK e suas frações, e das resinas sintetizadas foram submetidas a análise de EDS para detecção de impurezas que poderiam prejudicar o desempenho final das resinas produzidas.

2.5 Determinação do teor de hidroxila fenólica

2.5.1 Espectrofotômetro UV-visível (UV-Vis)

A presença de grupos fenólicos foi determinada usando espectrofotômetro visível no UV (Thermo Scientific, Genesys), localizado no laboratório de Materiais Nanoestruturados e Química Ambiental (FINEP 1) da UFSCar, câmpus Sorocaba. A estimativa foi baseada na variação da absorbância devido à ionização de grupos hidroxila fenólicos em meio alcalino. 10 mg de amostra foram dissolvidas em 5 mL de dioxano e 5 mL solução de NaOH 0,2 M. Então, para cada solução preparada, 2 mL foram posteriormente diluídos a 25 mL usando uma solução de NaOH 0,2 M, e a absorbância registrada entre 260 e 400 nm (GÄRTNER; GELLERSTEDT; TAMMINEN, 1999).

2.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^{31}P RMN)

Os grupos hidroxilas presente em diferentes posições na estrutura das frações de lignina foram determinadas por espectroscopia ^{31}P RMN (GRANATA; ARGYROPOULOS, 1995) de acordo com o protocolo otimizado por BALAKSHIN; CAPANEMA (2015) usando Bruker NMR Spectrometer AV III 400 localizado no departamento de RawMatters Research (RAMI) da Escola de Engenharia Química da Universidade de Aalto (Espoo-Finlândia). O tempo de aquisição e o atraso de relaxamento foram de 1 s e 5 s, respectivamente; 128 varreduras foram coletadas. Especificamente, cerca de 40 mg de lignina foram completamente dissolvidos em 0,4 mL de mistura de piridina deuterada e clorofórmio (1,6:1, v/v), 50 μL de solução de acetilacetato de cromo (III) (11,4 mg/mL) e 100 μL de solução padrão interno (endo-N-hidroxi-5-norborneno-2,3-dicarboximida). Finalmente, 100 μL de agente de fosforilação (2-cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano) foi adicionado à mistura, o conteúdo do frasco foi agitado em vórtice, transferido para um tubo de RMN e enviado para aquisição de ^{31}P RMN.

2.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A distribuição de massa molar de cada fração de lignina foi determinada por análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). As análises utilizaram um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), localizado no laboratório de Materiais Lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar - câmpus Sorocaba), com um Software de GPC

da marca Agilent Technologies modelo 1260 Infinity II Quaternary System, equipado com uma bomba isocrática modelo G7110B, um termostato multicolumna modelo G7116A, um detector de índice de refração (RID) modelo G7162A e um detector UV (256 nm), e injetor manual. A coluna GPC/SEC empregada nos experimentos foi da marca Agilent Technologies, modelo pLgel MIXED B (500-10.000.000 Da).

2.6.1 Curva analítica

O GPC é considerado um método relativo, e por esse motivo necessita de uma curva analítica. Para a construção da curva analítica foram utilizados padrões de poliestireno (PS) com um intervalo de massas molares de 161 a $65,7 \times 10^5$ g.mol⁻¹ (Agilent - *Polystyrene High EasiVials* 4 mL). Para a análise do poliestireno comercial foi utilizado 20 µL de solução de PS 1 mg/0,2mL em THF, com fluxo de 1 mL.min⁻¹, pressão de 22 bar, em temperatura de 40°C para a bomba isocrática e 40°C para o detector de índice de refração.

2.6.2 Preparo das amostras

A distribuição de massa molar de cada fração de lignina foi determinada por análise de GPC após acetilação. Onde, 100 mg de cada fração lignina foram dissolvidos em 2 mL de piridina/anidrido acético (1:1 v/v) e reagiram à 105°C por 2 h. Após a reação, o produto foi precipitado com água deionizada, centrifugado e seco em estufa à 105°C por 24 h (PARK *et al.*, 2018). Cerca de 10 mg de cada fração acetilada foi então dissolvida em 0,2 mL de tetrahidrofurano (THF) e injetadas utilizando a mesma metodologia empregada para a construção da curva analítica.

2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização estrutural foi realizada no laboratório de Materiais Nanoestruturados e Química Ambiental (FINEP 1) da UFSCar, câmpus Sorocaba. O equipamento utilizado foi o modelo Nicolet summit IR 200 FTIR no modo de leitura ATR (Reflectância Total Atenuada), utilizando 128,0 varreduras, resolução nominal de 4,0 cm⁻¹, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos no Ominic Paradigm (*Thermo Scientific*, USA) e plotado no Origin Pro 8.0.

2.8 Análises térmicas

As características da decomposição térmica foram realizadas em equipamento Perkin Elmer, modelo Pyris1 Termogravimétrico (TG), localizado no laboratório de Materiais Lignocelulósicos da UFSCar, câmpus Sorocaba, a uma razão de aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹ até 900°C, em atmosfera inerte com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. O processo

de cura das resinas foi investigado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) (TA Instruments, modelo DSC-2910) no laboratório de biomateriais da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo (PUC) - câmpus Sorocaba. As resinas preparadas (8-10 mg) foram removidas dos discos moldados e seladas hermeticamente em painéis de alumínio DSC. As medições foram realizadas de 25 a 300°C a uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob um fluxo de nitrogênio de alta pureza de 20 mL.min⁻¹. Seguido por um resfriamento a -50°C e uma segunda curva de aquecimento, os parâmetros foram os mesmos da primeira curva.

2.9 Análise elementar de CHNSO

A análise elementar de CHNSO, determinou as quantidades de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), Enxofre (S) e Oxigênio (O) presentes em uma amostra. Essa análise foi utilizada para avaliar a pureza e a composição química das amostras. A análise elementar foi realizada nas amostras secas em estufa de ~2 mg a vácuo (40°C por 48 h) em um Flash EA 1112 analisador elementar (Thermo Finnigan, Cambridge, MA, EUA), localizado no laboratório Multiuso do Instituto de Química (LAMIQ) da Universidade Federal de Uberlândia.

2.10 Caracterização adesiva

Para caracterização dos adesivos realizaram-se as mensurações de viscosidade, pH, teor de sólidos, alcalinidade e tempo de gelatinização, em três repetições para cada tratamento. Para a determinação do pH foram utilizadas cerca de 100 g dos adesivos, e as leituras foram feitas em pHmetro digital da marca Gehaka, modelo PG1800. O conteúdo de sólidos não voláteis dos adesivos foi determinado de acordo com ASTM D4426-01 (ASTM, 2015), onde 1 g dos adesivos foi levado à estufa a 103 ± 2°C até atingir massa constante (24 horas). A viscosidade dos adesivos foi determinada de acordo com a norma americana ASTM D 1084-97 (método B), utilizando-se um viscosímetro de Brookfield (DV-II T, com fuso SC427), localizado no laboratório de caracterização de materiais da UNIFESP, onde um volume aproximado de 7,1 mL de cada amostra, velocidade de 200 rpm e temperatura ambiente em torno de 22°C. Para determinar o tempo de gel de cada adesivo, 1 g da amostra foi colocada em tubo de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro e, em seguida, colocados em um banho de glicerina mantido a 100°C. Um cronômetro foi iniciado imediatamente para contar o tempo até a gelificação do adesivo. O adesivo foi agitado continuamente usando uma haste de vidro durante o teste. A gelificação foi considerada como ocorrendo quando um fio foi formado ao puxar a haste para fora do adesivo.

2.11 Ângulo de contato

Para a análise da molhabilidade das amostras, foi realizada a medição do ângulo de contato pelo método da gota séssil, onde o conjunto amostral foi analisado utilizando o goniômetro da marca Ramé-Hart, modelo 250 Standart. Equipamento localizado no laboratório multiusuário da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), câmpus Sorocaba. Foram aplicadas 3 gotas da ordem de 2 μL de água deionizada, sobre o substrato. O ângulo formado entre a superfície e uma tangente à gota, foi medida 10 vezes para cada gota e a média foi calculada.

2.12 Propriedade mecânica de adesão

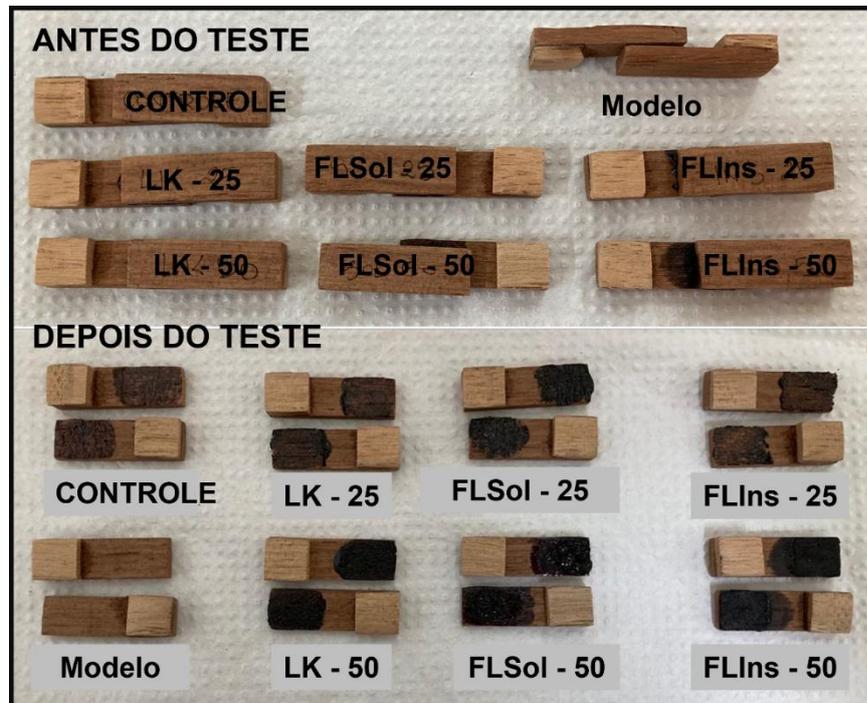
Para avaliar a resistência adesiva das resinas obtidas, foi empregado o experimento ABES (Automated Bonding Evaluation System, Incorporated, Corvallis, OR, EUA), localizado nas instalações de bioeconomia da Universidade de Aalto (Espoo-Finlândia). Resumidamente, folheados de bétula condicionados (Silver birch, *Betula pendula* Roth) foram moldados em 115 mm x 20 mm com 0,8 mm de espessura. Em seguida, uma quantidade de resina igual a 100 g/m^2 foi aplicada na área de 100 mm^2 . O par de folheado preparado foi colocado na máquina ABES. Quando instaladas, os folheados foram sobrepostos uns aos outros no quadrado de 100 mm^2 e expostos à prensagem a quente na temperatura predefinida na máquina ABES. O experimento foi realizado a 130 e 150°C, enquanto a pressão e o tempo de prensagem foram constantes e iguais a 2,0 MPa e 50 s, respectivamente. As condições ambientes foram fixadas em 20 (± 1) °C e umidade em 65% (± 2). A resistência da ligação adesiva é medida pela aplicação de resistência à tração suficiente para quebrar as ligações curadas. O experimento foi executado testando pelo menos 7 réplicas para cada condição de temperatura.

Em outra abordagem, as frações de ligninas foram diretamente misturadas com uma resina FF comercial (Prefere Resins Finland Oy (14J021), Hamina, Finlândia; teor de sólidos de 49% e pH 11), no intuito de substituir tanto o fenol quanto o formaldeído. Assim, 15% da resina FF foi substituída por lignina. A homogeneidade do sistema foi obtida diluindo a resina original com 8% em massa de solução de NaOH.

A capacidade de adesão da resina controle e daquelas produzidas com frações selecionadas de lignina como substituto do fenol também foram avaliadas por meio de ensaio mecânico de tração. As amostras foram preparadas unindo dois corpos de prova retangulares de madeira, usando as resinas como adesivo. Resinas com diferentes composições foram aplicadas nas extremidades de cada espécime criando uma área de sobreposição. Os conjuntos preparados foram secos em estufa a 150°C por aproximadamente 30 min, conforme Figura 1.

Para o ensaio foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos MTS Criterion TM, modelo 45, com célula de carga de 50 kN e sensibilidade de 2.100 mV/V. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 5 mm/min, em amostras com área útil aproximada de 120 mm.

Figura 1. Corpos de prova retangulares de madeira, utilizando as resinas (Control, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50) como adesivo.



Fonte: Elaborado pela autora.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Efeito do fracionamento na estrutura da lignina Kraft

A LK da madeira de *Eucalyptus urograndis* foi refinada por um processo de fracionamento sequencial em AcEt. Diversos estudos demonstraram o emprego do AcEt, como um dos solventes da família dos ésteres com maior poder de solvência, e sua correlação com a alta solubilidade de frações de lignina com elevado conteúdo de grupos OH fenólicos (ARAÚJO *et al.*, 2020; DUVAL *et al.*, 2016; MÖRCK; YOSHIDA; KRINGSTAD, 1986; PARK *et al.*, 2018; TAGAMI *et al.*, 2019).

O processo de extração da LK é baseado principalmente na ruptura das ligações éter (α e β -O-4) entre as unidades de lignina fenilpropano (ARAÚJO *et al.*, 2020). O elevado rendimento apresentado pela FLSol (52,72%) foi diretamente relacionado à extensa quantidade de frações de lignina com OH fenólico livre liberados durante a ruptura das ligações éter no processo de polpação Kraft. Sendo assim, quanto mais ligações de éter deste tipo forem quebradas, maior será a presença de unidades fenólicas e, portanto, maior o rendimento dessa

fração, já que essas podem realizar interações com o solvente AcEt por meio das ligações H (ARAÚJO *et al.*, 2020; DUVAL *et al.*, 2016; PARK *et al.*, 2018).

O entendimento parcial da degradação das ligações formadas entre as unidades estruturais da lignina pode ser realizado pela determinação de massas molares médias e polidispersividade das frações. Sendo assim, análises de GPC analítico foram realizadas e os resultados foram apresentados na Tabela 2, e as curvas cromatográficas foram mostradas na Figura 2.

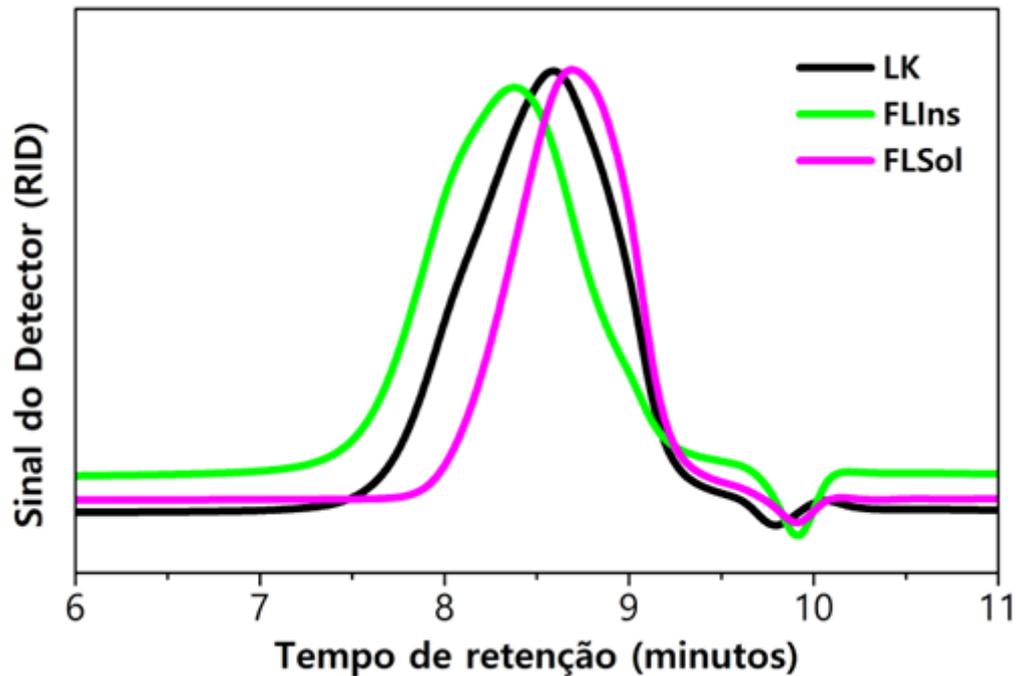
Tabela 2. Dados resultantes da análise de GPC para as frações de lignina.

Amostras	Rendimento (%)	M_w(g/mol)	M_n(g/mol)	PDI
LK	-	2539	925	2,74
FLIns	37,65	5512	1272	4,33
FLSol	52,75	1298	699	1,87

LK= Lignina Kraft; FLIns = Fração de lignina insolúvel em acetato de etila; FLSol = Fração de lignina solúvel em acetato de etila; M_w = massa molar média ponderal; M_n = massa molar numérica média; PDI = índice de polidispersividade.

A massa molar ponderal média (M_w) da LK foi de 2539 g.mol⁻¹ e, da FLIns e FLSol foram 5512 e 1298 g.mol⁻¹, respectivamente. Este resultado mostrou que a fração insolúvel, de maior massa molar (FLIns), apresentou um rendimento de apenas 37% (Tabela 2). Por outro lado, a fração de massa molar 1298 g.mol⁻¹ (FLSol) apresentou solubilidade de 52% (Tabela 2). Os PDI entre as frações apresentaram diferenças significativas, enquanto a LK apresentou um PDI de 2,74, as frações apresentaram 4,33 para a FLIns e 1,86 para a FLSol, esses resultados sugerem que o fracionamento com solvente separou a lignina em faixas de massas molares específicas e tornou a lignina mais homogeneizada, onde as frações de maior massa molar ficaram retidas na fração FLIns e as de menor massa molar ficaram retidas na fração FLSol. Resultados semelhantes foram relatados em estudos de fracionamento sucessivo em AcEt para a LK (ARAÚJO *et al.*, 2020) e lignina de madeira moída (PARK *et al.*, 2018). Curiosamente, o valor de PDI da amostra FLIns se mostrou alto para uma fração, o que sugere que algumas frações de baixa massa molar permaneceram na porção insolúvel. Assim a combinação de frações de alta massa molar e algumas de baixa, levaram a uma alta polidispersividade. Dessa forma, o solvente AcEt não foi capaz de solubilizar totalmente as frações de baixa massa molar e algumas permanecem na FLIns.

Figura 2. Curvas de eluição GPC: distribuição da massa molar da LK e frações obtidas por fracionamento com solvente acetato de etila.



Fonte: Elaborado pela autora.

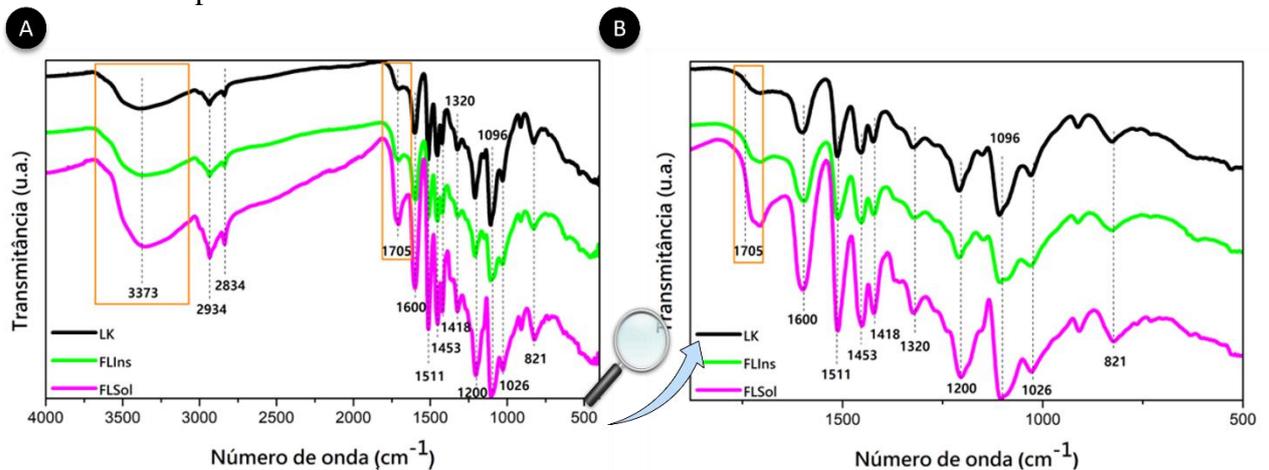
A LK foi separada em frações com massas molares diferentes em faixas de valores diferenciadas, onde o pico máximo da FLIns apresentou M_w superior ($5512 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e a FLSol inferior de M_w ($1298 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), quando comparadas a LK. Dessa forma, conforme esperado pela técnica de GPC, a fração com maior massa molar média (FLIns) e consequentemente maior volume hidrodinâmico apresentou início de eluição em tempo menor (7,16 min). Por outro lado, para a FLSol o início de eluição se deu em tempo posterior (7,85 min), uma vez que suas interações com os poros da coluna foram mais intensas. Foi notório que o perfil de eluição das frações foi típico de um perfil amplo e monomodal.

3.1.1 Análise dos espectros de FTIR

Os espectros de FTIR das frações de LK mostraram (Figura 3) bandas típicas com grupos funcionais, derivados principalmente de unidades guaiacila e siringila, correspondentes a lignina extraída de *Eucalyptus urograndis* (ARAÚJO *et al.*, 2020), variando apenas a intensidade desses picos entre as frações estudadas. Um resumo das principais atribuições foi apresentado na Tabela 3. O alongamento do pico em 3373 cm^{-1} ocorreu devido à presença de grupos OH em estruturas fenólicas e alifáticas. As bandas em 2934 e 2834 cm^{-1} associadas ao estiramento da ligação simples C-H de anel aromático e alifático - de grupos metil e metileno, respectivamente - juntamente com a banda em 1453 cm^{-1} , foram observadas em todos os espectros devido ao C-H em metoxilas ($-\text{OCH}_3$) (SANTOS *et al.*, 2014). Tanto a LK quanto as

FLIns e FLSol, apresentaram bandas em 1600 e 1511 cm^{-1} atribuídas às vibrações do esqueleto aromático do fenilpropano. As ligações em torno de 1320 e 1200 são características de estruturas do monômero siringila, enquanto a banda em 1026 cm^{-1} foi associada à estrutura do guaiacila em todas as frações da lignina (BOERIU *et al.*, 2004; RAMAKOTI *et al.*, 2019; WANG; CHEN, 2013). As bandas entre 1000-800 cm^{-1} representam C-O, C-H e C=O aromáticos fora da deformação planar da lignina (BU *et al.*, 2011).

Figura 3. Espectro de FTIR da lignina Kraft (LK), fração de lignina insolúvel em acetato de etila (FLIns) e fração de lignina solúvel em acetato de etila (FLSol). B - Ampliação do Espectro de FTIR no intervalo de número de onda de 1800-500 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pela autora.

No entanto, uma análise cuidadosa das frações de lignina revelou uma diferença significativa na intensidade da banda em 1705 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação de éster conjugado, característico de ligação presente em ácidos fenólicos (BU *et al.*, 2011). Este resultado comprovou que a fração de lignina de baixa massa molar (FLSol) continha uma quantidade abundante de anéis fenólicos em comparação com as frações de lignina de alta massa molar (FLIns e LK). O sinal atribuído aos grupos carboxila (1705 cm^{-1}) apresentou baixa intensidade, no entanto alta intensidade foi observada em 1200 cm^{-1} , indicando que as unidades fenólicas eram mais abundantes do que os grupos carboxila, como relatado na literatura (BU *et al.*, 2011). Ainda, os espectros mostraram uma tendência para a banda OH fenólica aumentar na região de 3373 cm^{-1} à medida que a massa molar diminui, corroborando com a afirmação de que a ruptura das ligações -CO durante o processo de extração da lignina resulta na formação de anéis fenólicos (FAIX; GRÜNWARD; BEINHOFF, 1992). Assim, amostras mais degradadas apresentam maior teor de OH fenólico e, portanto, bandas mais largas (ARAÚJO *et al.*, 2020). Por conseguinte, a comparação das intensidades relativas entre a amostra de

partida e as frações evidência que, no fracionamento, as frações obtidas são separadas devido ao conjunto de suas diferenças estruturais.

Tabela 3. Bandas presentes no espectro de lignina e suas respectivas atribuições.

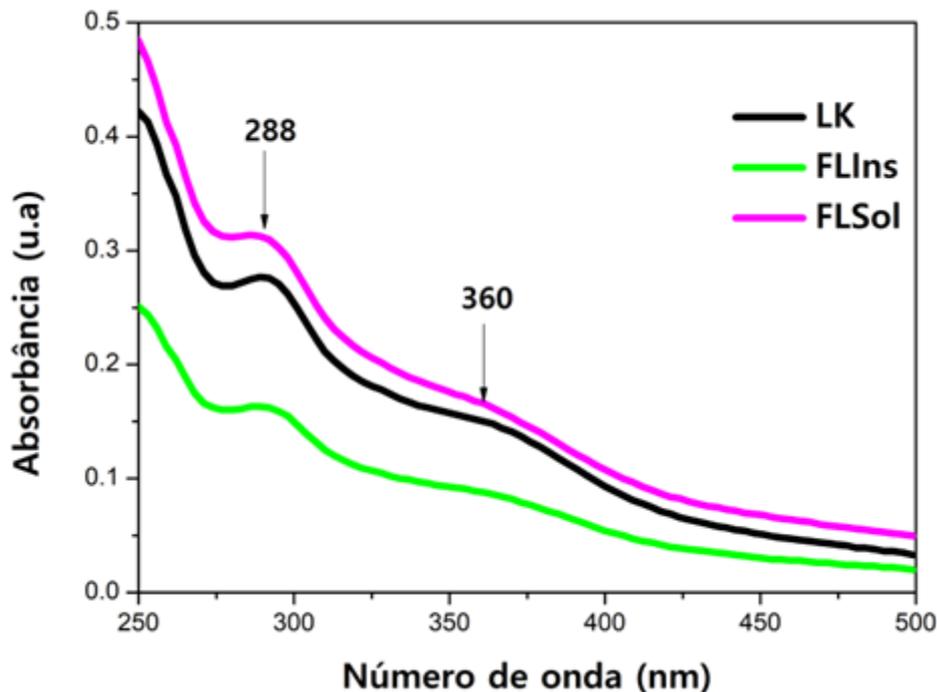
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
3373	Estiramento de grupos hidroxílicos O-H
2934	Estiramento assimétrico de grupos C-H alifático
2834	Ligação inter e intramolecular de grupo O-H
1705	Estiramento C=O em cetonas não conjugado, carbonilas e grupos éster
1603-1514	Vibrações do esqueleto aromático do fenilpropano
1453	Vibração de grupo -CH ₂
1430-1415	Vibração do esqueleto aromático combinado com deformação C-H no plano
1200	Estiramento C-C e C-O
1000-800	C-O, C-H e C=O aromáticos fora da deformação planar da lignina

Fonte: Adaptado de (FERREIRA *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2017; TAVARES *et al.*, 2018).

3.1.2 Teor de grupos hidroxilas fenólicas

Os métodos espectrofotométricos podem possivelmente identificar a variabilidade na composição da lignina devido a absorbância específica dos constituintes fenólicos individuais. Grupos hidroxila fenólicos estão entre as principais funcionalidades da lignina; portanto, sua quantificação é importante na análise estrutural da lignina. Os resultados apresentados pelo espectro de FTIR das frações foi consistente com o resultado dos espectros de UV-Vis (Figura 4). Os espectros de UV-Vis das frações de lignina mostraram dois máximos de absorção na faixa de 250-400 nm. Todas as amostras de LK exibiram absorção máxima em 280-300 nm oriundas de estruturas fenólicas não conjugadas (anéis aromáticos), e 350-360 nm atribuídas a estruturas fenólicas conjugadas (COOH) (RAMAKOTI *et al.*, 2019). O espectro da FLSol apresentou alta intensidade de absorção, enquanto a LK e FLIns mostraram apenas absorções fracas, isso pode indicar uma maior solubilização dos fenólicos no solvente AcEt. Os resultados confirmaram que as frações de lignina de baixa massa molar apresentaram maior teor de fenóis em comparação com as frações de lignina de alta massa molar.

Figura 4. Espectro de UV-Vis da lignina Kraft (LK), fração de lignina insolúvel em acetato de etila (FLIns) e fração de lignina solúvel em acetato de etila (FLSol).



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.2.1 Conteúdo de hidroxilas totais

O fracionamento da lignina de menor massa molar está associado à extração da fração de lignina mais degradada com maior teor de produtos de degradação, como OH fenólico, grupos carbonila e carboxila, porções alifáticas saturadas e maior grau de condensação, e menor teor de OH alifático e frações alifáticas oxigenadas (BALAKSHIN et al., 2003; BALAKSHIN; CAPANEMA, 2015b). A espectroscopia de RMN ^{31}P das frações de LK (Figura A-1) permitiu a quantificação de grupos hidroxila presente em diferentes posições, como: alifáticos, e vários grupos hidroxila fenólicos, bem como grupos carboxílicos (BALAKSHIN; CAPANEMA, 2015a). A quantificação dos grupos hidroxila (Tabela 4) revelaram um maior teor de hidroxila alifática ($1,67 \text{ mmol.g}^{-1}$) para a fração FLIns do que para a fração FLSol ($0,96 \text{ mmol.g}^{-1}$). Por outro lado, o teor de grupos hidroxilas totais no FLSol ($4,73 \text{ mmol.g}^{-1}$) foi maior do que no FLIns ($3,67 \text{ mmol.g}^{-1}$). Ainda, como consequência do processo de fracionamento utilizado, as unidades fenólicas S e G aumentaram gradativamente na fração FLSol, com isso o número de sítios reativos teóricos também aumentou. Resumidamente, o conteúdo fenólico foi maior para as frações de baixo M_w , enquanto os grupos hidroxilas alifáticas e carboxílicos apresentaram tendência inversa. Esses resultados derivam da descoberta de que um maior teor de grupos hidroxila fenólicos torna a lignina mais solúvel em solvente orgânico. Além disso, um alto teor de grupos hidroxila fenólicos indica que as frações de menor M_w sofreram mais clivagem de

ligações β -O-4, resultando em maiores quantidades de grupos terminais. Diferentes estudos de fracionamento de LK, independentemente dos sistemas de solventes aplicados, relataram o aumento de OH fenólico e a diminuição simultânea de OH alifático com a diminuição do M_w da lignina (AREFMANESH *et al.*, 2022; GIUMMARELLA *et al.*, 2020; KARAASLAN *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Tabela 4. Análise de LK, FLSol e FLIns por RMN ^{31}P .

Amostras	Alif-OH	5-sub	G _{nc}	H	Total Fen-OH	Total OH	COOH
LK	1,40	3,22	0,91	0,21	4,34	5,73	0,45
FLSol	0,96	3,56	0,99	0,17	4,73	5,69	0,40
FLIns	1,67	2,68	0,76	0,22	3,67	5,33	0,44

Alif-OH = Hidroxilas alifáticas; 5-sub = Fenóis 5-substituídos (Siringila e Guaiacila condensado); G_{nc} = Guaiacila não condensado; Total Fen-OH = Fenóis totais; Total OH = Grupos hidroxilas totais; COOH – Grupos carboxilas.

3.1.3 Conteúdo das cinzas

A presença de átomos nas amostras LK e suas frações e, das cinzas, foram detectados pela técnica de EDS (Tabela 5), com referência ao padrão ASTM. D 5373-93 (1996), a fim de verificar a contaminação por subproduto derivados do processo Kraft, como NaOH e Na₂S. A FLIns apresentou o menor teor de carbono e o maior teor de oxigênio dentre as amostras, já a FLSol apresentou resultado oposto, confirmando que o fracionamento da LK gerou frações com estruturas químicas de diferentes composições. A FLSol não apresentou uma quantidade significativa de cinzas residuais (0,08%) e por esse motivo não foi possível realizar a análise por EDS. O teor de cinzas de LK foi de 1,07%, enquanto para a FLIns foi de 2,52%, a maior concentração de cinzas na FLIns deve-se ao fato dos sais inorgânicos não se solubilizarem em solventes orgânicos. A diferença do teor de cinzas apresentado na Tabela 5 e o da análise por TG (Figura 5A) ocorre devido a diferença de atmosfera empregada, já que para a análise por TG utilizou-se atmosfera de nitrogênio e da norma ASTM. D 5373-93 a amostra foi carbonizada (Tabela 5).

Os resultados de EDS exibiram uma distribuição regular dos elementos em sua superfície, incluindo o enxofre. Foi possível observar a presença dos elementos Na e S em maior porcentagem, o que era esperado devido ao licor branco Kraft ser muito rico em NaOH e Na₂S. Os demais elementos detectados, em menor grau, estão presentes tanto no método Kraft como na composição do *Eucalyptus urograndis* matéria-prima da LK deste trabalho. Os compostos inorgânicos não são solubilizados em solventes orgânicos e, portanto, ficaram retidos na FLIns, evidenciado pela maior concentração de elementos inorgânicos no EDS da FLIns em

comparação com FLSol. Portanto, o conhecimento dos resíduos deixados após a queima das frações de lignina é fundamental para a aplicação das frações no preparo de novos materiais.

Tabela 5. Átomos detectados por EDS presentes nas amostras LK, FLSol, FLIns, cinzas LK e cinzas FLIns.

Elemento	LK	FLSol	FLIns	Cinzas LK	Cinzas FLIns
Carbono (C)	64,0	66,2	59,6	16,0	9,7
Oxigênio (O)	33,1	32,9	36,6	-	-
Enxofre (S)	2,2	1,4	3,1	29,8	36,0
Alumínio (Al)	0,3	0,3	1,0	3,0	9,5
Sódio (Na)	0,2	0,2	0,5	34,6	32,7
Potássio (K)	0,1	0,0	0,1	5,7	6,6
Cálcio (Ca)	0,0	0,0	0,1	5,6	3,9
Silício (Si)	0,0	0,0	0,0	5,3	1,6

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos por meio da análise elementar para os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) das diferentes amostras de LK e frações foram apresentados na Tabela 6, bem como a razão C:H:O. As razões dos elementos foram calculadas pela porcentagem dos elementos dividido pela massa molar. A composição encontrada para LK foi próxima do reportado na literatura (BOSCHETTI *et al.*, 2019; SCHLEE *et al.*, 2019), a diferença nos resultados pode ser explicada por diferenças em lotes da lignina (origem/cultivo das plantas) ou pelo método de obtenção. Notou-se a proximidade nos resultados obtidos para os percentuais de C e O por análise elementar e EDS para todas as amostras analisadas. Assim como no EDS, FLIns apresentou o menor teor de carbono e o maior teor de oxigênio. Isso provavelmente está relacionado ao número de grupos siringila e, conseqüentemente, de grupos metoxilas presentes nas moléculas dessa fração, uma vez que um alto número desse grupo contém baixa porcentagem em massa de carbono e alta de oxigênio (SCHORR; DIOUF; STEVANOVIC, 2014).

Tabela 6. Conteúdos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), e razão C:H:O da LK e frações.

Amostra	%C	%H	%N	%O	C:H:O
LK	59,98	5,64	0,13	34,25	2,3:2,6:1
FLIns	58,02	5,74	0,14	36,10	2,1:2,5:1
FLSol	60,53	5,79	-	33,68	2,4:2,8:1

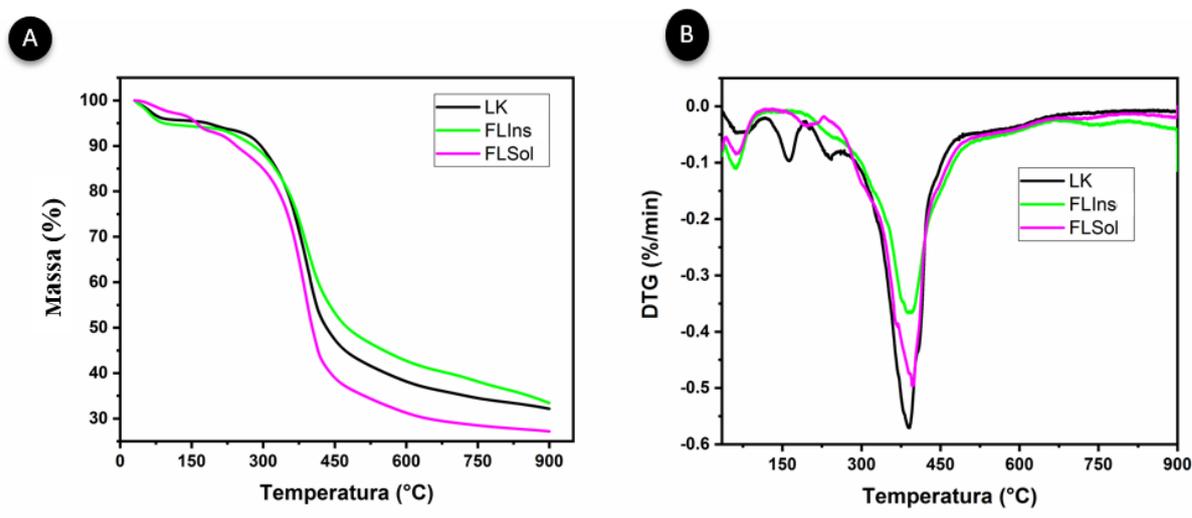
Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.4 Propriedade térmica da lignina fracionada

A análise de decomposição térmica investigou o comportamento de degradação da LK e das frações FLSol e FLIns, além de sua estabilidade térmica na faixa de 100 ~ 900°C. A partir

das informações obtidas pela análise da TG (Figura 5A) e termogravimetria derivada (DTG) (Figura 5B) das amostras, foi possível verificar que entre 50 a 100°C ocorreu o primeiro evento, mais intenso para LK e FLIns, quando comparado com FLSol, esse evento foi relacionado a perda de água devido a umidade da amostra (FREITAS *et al.*, 2021; MORAIS *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2020). No intervalo de 100 a 270°C, característico de decomposição dos álcoois alifáticos, ácidos e ésteres (FREITAS *et al.*, 2021), foi observado dois eventos significativos de degradação (160 e 237°C) para a fração de LK, um evento pequeno (200°C) para FLSol e nenhum evento para FLIns. No intervalo de 270 a 520°C, o evento de degradação térmica apresentou a maior perda de massa pelas frações, essa faixa de temperatura é característica de degradação térmica de unidades de baixa massa molar e de natureza polifenólica (GAO *et al.*, 2020; MOUSAVIOUN; DOHERTY, 2010). Verificou-se que a estabilidade térmica das frações de lignina aumenta com o aumento da massa molar, isso ocorre devido a um grau aumentado de ramificação e condensação da fração FLIns, LK para FLSol. Ou seja, o comportamento de degradação térmica das frações foram relacionados diretamente com seus grupos funcionais, já que a FLIns necessita de mais energia térmica para quebrar as ligações do tipo β -O-4 presente em sua estrutura, enquanto na fração de menor massa molar (FLSol) essas ligações são em menor número (ARAÚJO *et al.*, 2020).

Figura 5. Análise de termogravimetria das frações de LK: (A) TG e (B) DTG.



Fonte: Elaborado pela autora.

O carvão residual das frações foi de 32,17%, 33,35% e 27,46%, para LK, FLIns e FLSol, respectivamente. A estabilidade térmica das frações foi relacionada a sua massa molar e grupos funcionais. De acordo com estudos anteriores, a lignina com maior massa molar tem um menor percentual de cinza, no entanto, à medida que o conteúdo de grupos funcionais como grupos

hidroxila e metoxila aumentam, a quantidade de resíduo de carvão diminui (PARK *et al.*, 2018). Assim, mesmo a fração FLSol, de menor massa molar, apresentando um teor superior de carbono (Tabela 6), o seu alto teor de grupos hidroxilas fizeram com que seu percentual de resíduo de carvão diminuísse, ocasionando na diminuição de sua estabilidade térmica. Dessa forma, é visto que a estabilidade térmica da amostra FLIns foi superior, com resíduo de cinzas de 33,35%, devido a maior energia necessária para romper as ligações α -éter e β -O-4 presentes nessa fração.

3.2 Resinas fenólicas com base em frações de lignina Kraft

O principal obstáculo na substituição total do fenol pela lignina se deve à sua estrutura complexa, composição variável e baixa reatividade em razão da menor disponibilidade de sítios reativos para reticulação com o formaldeído. A proporção de lignina em substituição ao fenol foi baseada em levantamentos bibliográficos. WANG; LEITCH; XU (2009) desenvolveram resinas lignina-fenol-formaldeído com proporções variáveis de 25 a 75 % em massa de substituição de fenol por lignina, a substituição em grande proporção adiou o processo de cura, e a introdução da lignina na fórmula da resina diminui sua estabilidade térmica, levando a uma temperatura de decomposição mais baixa e a uma quantidade reduzida de resíduos de carbono a temperaturas elevadas, concluindo que a razão de substituição do fenol por lignina fosse inferior a 50% em massa. Outro estudo, detectou que 50 % em massa de fenol na resina pode ser substituído por lignina sem deteriorar a resistência do adesivo (QIAO *et al.*, 2015). De acordo com o trabalho relatado por QU *et al.* (2017) uma porcentagem maior que 25 % em massa de substituição do fenol por lignina induzirá na deposição da resina a partir da solução de fenol. Nessa porcentagem a lignina bruta pode reagir com o formaldeído em posições aromáticas não substituídas e em outros locais ativos.

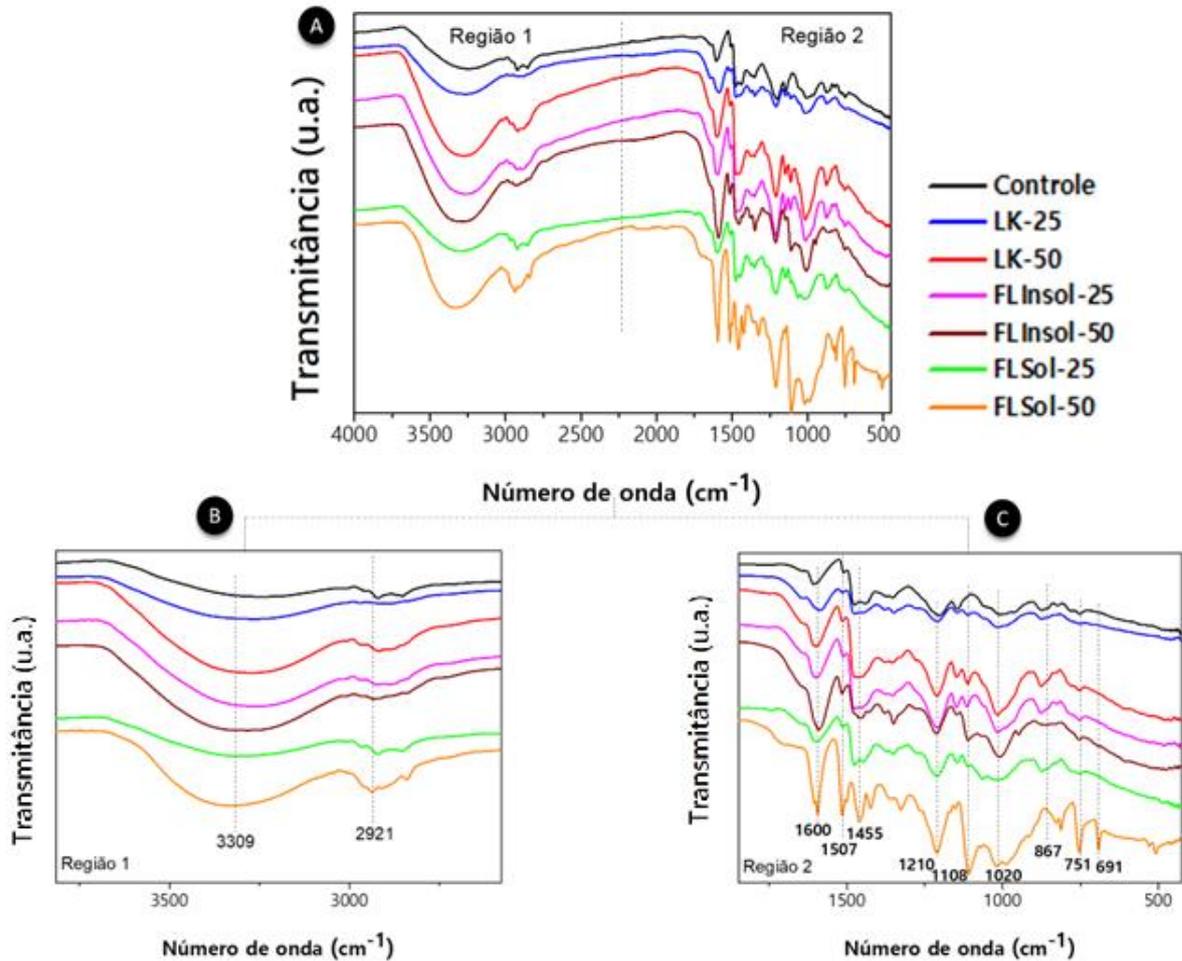
3.2.1 Caracterização estrutural

A análise de FTIR foi realizada para confirmar a reticulação entre o formaldeído e as diferentes amostras e proporções, de LK e suas frações. Na Figura 6A foi possível observar que a estrutura química das resinas controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50, foram bastante semelhantes. Na Figura 6B, o grupo hidroxila, sobreposto pelos picos característicos do grupo hidroxila de álcool e do grupo hidroxila fenólico foi observado por meio do alargamento da banda em aproximadamente 3309 cm^{-1} . A banda na região de 2921 cm^{-1} provavelmente característica do estiramento de -C-H de aldeído, indicou a presença de formaldeído livre (YANG, Weisheng *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2013).

Na região 2 (Figura 6C) o estiramento C=C de anel aromático apareceu no espectro na forma de banda na região de 1600 cm^{-1} . Os picos em 1507 e 1455 cm^{-1} foram associados à vibração do anel aromático e ao aparecimento da banda característica de -OH de álcool, respectivamente (AKHIL; DEVENDRA; SUKUMARAN, 2020). O estiramento da ligação fenol hidroxil C-O de anel aromático se caracterizou no espectro por meio da banda em 1210 cm^{-1} . Enquanto a banda em 1020 cm^{-1} foi atribuída à presença de C-O de C-OH alifático, C-O alifático e C-OH de metilol (ZHANG *et al.*, 2013). Os picos em 751 e 867 cm^{-1} foram denominados metileno (-CH) em anéis orto- e para-benzeno, respectivamente, ainda, o pico em 751 cm^{-1} foi marcadamente maior do que em 867 cm^{-1} , indicando que o anel benzeno foi substituído por uma estrutura orto. O pico em 691 cm^{-1} foi atribuído à deformação fora do plano do grupo hidroxila terminal (-OH) (YANG *et al.*, 2021).

Os espectros de FTIR das resinas revelaram um pico em 1020 cm^{-1} em todas as resinas de fenol-formaldeído à base de lignina, sugerindo o estiramento de C-O-Ar alifático e C-OH de metilol. Ainda, foi possível observar que essa banda foi mais ampla nos espectros das resinas compostas com FLSol-50. Dessa forma, o aumento da intensidade do pico foi relacionado ao grupo OH do metilol ao lado dos grupos OH alifáticos da lignina. Ainda, o pico em 1250 cm^{-1} foi mais nítido nas resinas derivadas da FLSol, o que significa que havia mais OH fenólico (ZHANG *et al.*, 2013). Assim, o resultado do FTIR implicou na reticulação das frações de LK com o formaldeído devido à presença do pico correspondente ao metilol e o respectivo aumento das intensidades dessas bandas.

Figura 6. Espectros de FTIR das resinas controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50 (A). Região 1 do espectro A (B). Região 2 do espectro A (C).



Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos por meio da análise elementar para as resinas LFF foram apresentados na Tabela 7. Destaca-se que nenhuma das resinas testadas apresentaram teor considerável de nitrogênio, sendo que a resina FLSol-25 exibiu a composição mais próxima do controle. Para as resinas produzidas com LK e com frações de lignina, notou-se uma redução considerável no teor de carbono e um aumento do teor de oxigênio diretamente ligado ao aumento da concentração de lignina utilizada no preparo das resinas. Esta diferença pode ser atribuída a diferença de composição entre lignina e fenol (25-50%) (QIAO *et al.*, 2015).

Tabela 7. Conteúdos de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) e razão C:H:O das resinas lignina-fenol-formaldeído

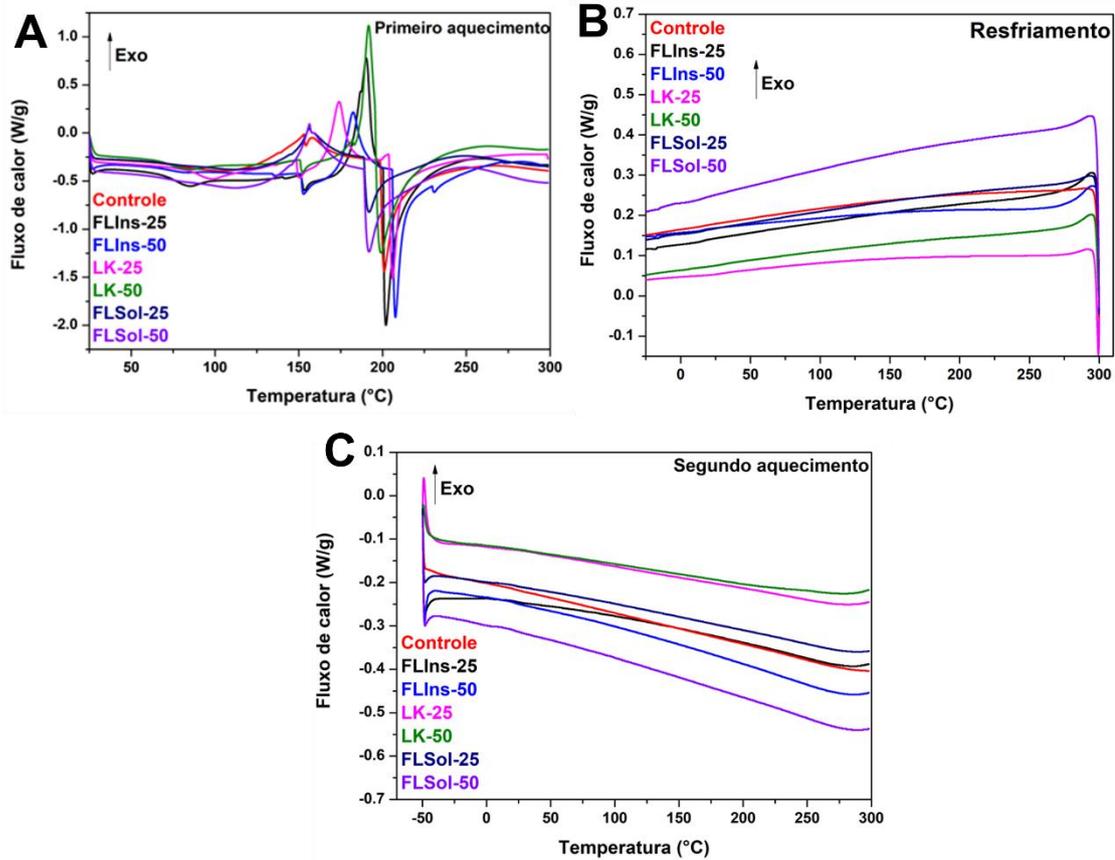
Resina	%C	%H	%O	C:H:O
Controle	66,33	6,43	27,24	3,2:3,8:1
LK-25	60,03	6,01	33,96	2,4:2,8:1
LK-50	57,84	5,02	37,14	2,1:2,2:1
FLIns-25	60,18	6,04	33,78	2,4:2,9:1
FLIns-50	56,48	5,83	37,69	2,0:2,5:1
FLSol-25	66,05	6,62	27,32	3,2:3,9:1
FLSol-50	58,85	6,16	34,99	2,2:2,8:1

Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2 Propriedades térmicas das resinas fenólicas

O processo de cura de sistemas termorrígidos é amplamente caracterizado por análise térmica, onde é observado a reação do material pela variação de temperaturas e fluxos de calor (ZUO *et al.*, 2019). O processo de cura foi acompanhado a partir das curvas de DSC (Figura 7) dos adesivos à base de LK e suas frações (FLIns e FLSol), e foram comparados com o adesivo fenol-formaldeído (controle). A análise do adesivo controle mostrou um valor de temperatura de cura (T_{cura}) de 156,97°C. Diferenças significativas foram observadas nas curvas DSC de ambas as resinas, indicando a T_{cura} das resinas fenólicas abaixo de 200°C (Figura 7). Resinas com adição de 50% de lignina apresentaram um aumento significativo na T_{cura} sendo os valores aproximadamente de 191,94, 166,45 e 182,46°C, para LK-50, FLSol-50 e FLIns-50, respectivamente. Para LK-25, FLSol-25 e FLIns-25, os valores de T_{cura} foram aproximadamente 174,16, 155,93 e 190,23°C, respectivamente. A diferença entre os valores de T_{cura} das resinas aditivadas e a controle foi atribuída ao aumento da porcentagem de substituição de fenóis por lignina. À medida que mais lignina foi adicionada, a temperatura necessária para curar completamente a resina aumenta em virtude da baixa reatividade da lignina quando comparada ao fenol. A maior reatividade do fenol pode ser explicada devido a maior mobilidade, menor impedimento estérico e fácil acesso aos seus grupos OH livre, do que a macromolécula de lignina (RODRIGUES *et al.*, 2023). Outro fator importante foi relacionado à diferença de T_{cura} entre as frações de lignina adicionadas; a FLSol, de menor massa molar, apresentou a menor T_{cura} das resinas fenólicas. Essa tendência indicou que o aumento da M_w leva a uma diminuição da mobilidade da cadeia molecular e, conseqüentemente, o aumento da T_{cura} . A Tabela 8 apresenta os dados extraídos da primeira curva para as amostras. Os valores encontrados para temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m) foram próximos para todas as amostras, mostrando que após a T_{cura} não foram observadas diferenças significativas nas frações estudadas (YANG *et al.*, 2021).

Figura 7. Curvas DSC de amostras de resina: Controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50. Sendo: A - primeiro aquecimento; B - resfriamento; C - segundo aquecimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 8. Dados de T_g , T_{cura} e T_m das amostras de resina da primeira curva de aquecimento: Controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50.

Resinas	T_g^a (°C)	T_{cura}^b (°C)	T_m^c (°C)
Controle	81.37	156.97	200.17
LK-25	89.40	174.16	205.92
LK-50	74.45	191.94	198.84
FLSol-25	84.36	155.93	191.60
FLSol-50	81.99	166.45	192.32
FLIns-25	73.67	190.23	202.02
FLIns-50	73.16	182.46	207.47

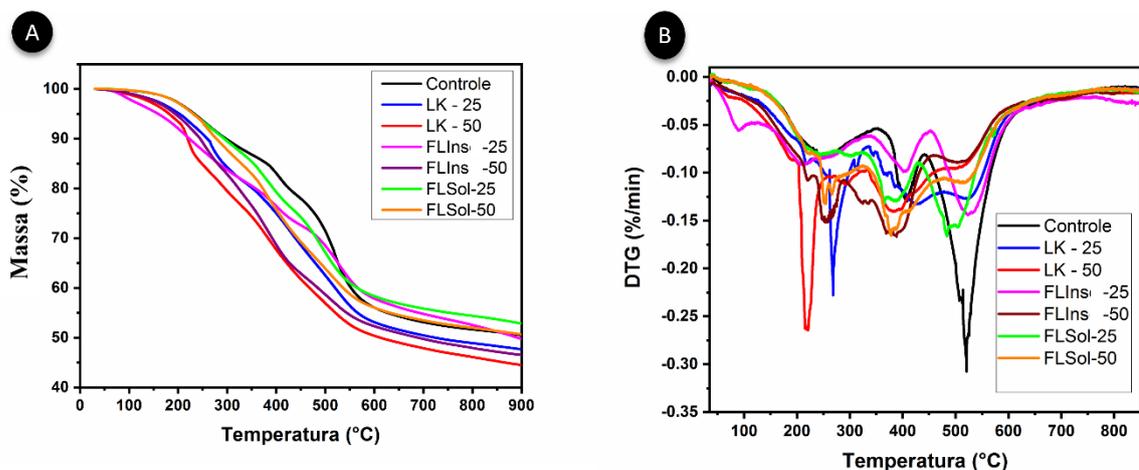
^a T_g : Temperatura de transição vítrea; ^b T_{cura} : Temperatura de cura; ^c T_m : Temperatura de fusão cristalina.

Fonte: Elaborado pela autora.

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das resinas fenólicas preparadas. As Figuras 8A e B apresentaram as curvas termogravimétricas (TG) e (DTG) para ambas as resinas sob uma atmosfera de nitrogênio. A análise de degradação térmica para resina controle, Figura 8, apresentou um comportamento estável até 170°C, apresentando seu primeiro evento de degradação térmica no intervalo de 170 a 300°C, que foi

relacionado à reação de condensação do polímero (LI *et al.*, 2019; OUCHI, 1966). O segundo evento ocorreu no intervalo entre 385 a 440°C, que foi atribuído às reações de oxidações envolvendo as pontes metilênicas que ligam os anéis aromáticos (JIANFEI *et al.*, 2020; OUCHI, 1966). O terceiro evento ocorreu entre 470 a 600°C devido a liberação de gases das reações de poli-substituição entre os anéis benzênicos formando ligações cruzadas (GAO *et al.*, 2020; OUCHI, 1966). A partir de 600°C não ocorreu mais eventos de perda de massa na resina controle, resultando em massa residual de carvão de 50,46% da sua massa inicial.

Figura 8. (A) Curvas termogravimétricas (TG) e (B) termogravimétricas derivadas (DTG) das resinas: Controle, LK-25, LK-50, FLIns-25, FLIns-50, FLSol-25 e FLSol-50.



Fonte: Elaborado pela autora.

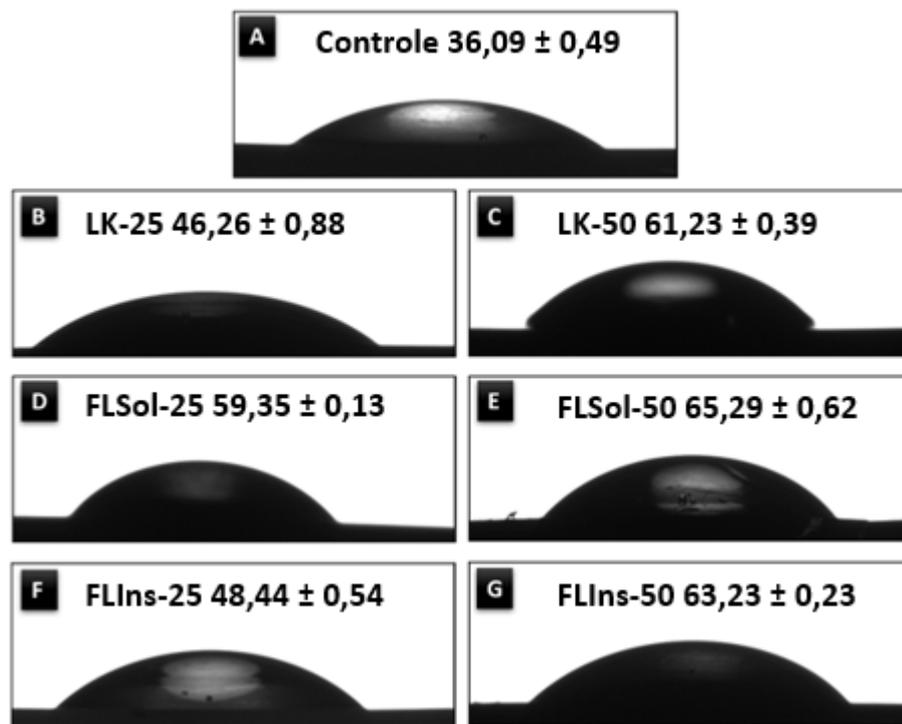
A inserção das frações de lignina evidentemente apresentou modificações no comportamento térmico da resina fenólica. A comparação da resina com a adição de LK-25 e LK-50, permitiu observar a intensificação do primeiro evento térmico, sendo 220°C para LK-50 e 270°C para LK-25. Ao contrário do primeiro evento, a inserção de LK-25 e LK-50, apresentou diminuição nos eventos dois e três da resina. Para as resinas FLIns-25 e FLIns-50, os eventos foram consideravelmente reduzidos, ou seja, os picos da DTG (Figura 8B) apresentaram baixa intensidade, contudo, foi visto que a inserção de FLIns-25 e FLIns-50 na resina apresentou boa interação, ou seja, os eventos ficaram semelhantes aos eventos da resina controle, apresentando características como a de não reter umidade, além disso, suas ligações foram mais difíceis de quebrar (FERNANDES; HECHENLEITNER; PINEDA, 2006). No entanto, o comportamento para as amostras de FLSol-25 e FLSol-50 os eventos se distinguem por conta da antecipação dos picos em FLSol-50, foi observado que os eventos para ambas ocorrem no intervalo entre 219 e 540°C e, a partir disso se estabilizam com o mesmo comportamento de degradação térmica. Em resumo as amostras controle, LK-25 e LK-50 foram as que apresentaram eventos intensos de perda de massa, enquanto as amostras restantes

obtiveram comportamentos parecidos, com mudança apenas no deslocamento dos eventos de degradação térmica.

3.2.3 Características da superfície da resina lignina-fenol-formaldeído

É muito valioso conhecer as características da superfície das resinas sintetizadas, para promover o uso de lignina, que é um material orgânico sustentável. O estudo da molhabilidade, cujos resultados foram apresentados na Figura 9A-G, permite compreender a capacidade de duas fases imiscíveis, sólida e líquida, de se manterem em contato por meio de forças intermoleculares de coesão e adesão.

Figura 9. Análise do ângulo de contato para as amostras: Controle (A), LK-25 (B), LK-50 (C), FLSol-25 (D), FLSol-50 (E), FLIns-25 (F) e FLIns-50 (G).



Fonte: Elaborado pela autora

Por meio dos resultados obtidos no ensaio de molhabilidade foi possível observar que a resina controle (Figura 9A) foi a amostra mais hidrofílica do conjunto, com ângulo de contato de aproximadamente 36°. Após a adição de 25 e 50% de LK (Figura 9B e C) nas resinas, verificou-se um aumento do ângulo de 10,17 e 25,14°, respectivamente, o que era esperado uma vez que a LK adicionada é um composto hidrofóbico (KIM; KIM; PARK, 2016), e quanto maior a quantidade adicionada mais acentuado o comportamento de hidrofobia, conforme observado anteriormente na literatura (FREITAS *et al.*, 2021).

Ao adicionar as mesmas porcentagens descritas anteriormente, mas agora com a fração FLSol (Figura 9D e E) também foi observado um aumento na hidrofobicidade para ângulos de 59,35 e 65,29°, respectivamente, mostrando o mesmo efeito da maior porcentagem de adição. A maximização desse efeito nas frações solúveis pode ser atribuída à maior solubilidade e homogeneidade na dispersão da FLSol na resina base.

Com a adição de 25 e 50% da FLIns (Figura 9F e G) as resinas apresentaram um comportamento mais hidrofílico, em comparação a FLSol, e o efeito do aumento da adição (25 e 50%) nessa fração também foi notado. A maior hidrofiliabilidade foi atribuída ao fato dos grupos OH ficarem em sua maioria na fração solúvel, além do fato de que há presença de impurezas nessa fração que a tornam menos hidrofóbica.

3.2.4 Caracterização adesiva

Os dados para o teor de sólidos, pH, alcalinidade, viscosidade e tempo de gelificação das resinas foram resumidos na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades medidas de resinas formuladas à base de lignina, médias (desvios padrão) com base em três repetições.

Adesivo	Conteúdo sólido (%)	pH	Alcalinidade (%)	Viscosidade (cP)	Tempo de gelificação (min)
Controle	32,00 (0,03)	11,3	2,39 (0,64)	144,30 (10,98)	25,22 (0,62)
LK-25	34,36 (0,08)	10,3	1,40 (0,79)	101,02 (11,21)	22,65 (0,56)
LK-50	34,68 (0,07)	10,0	1,46 (0,05)	93,00(7,65)	21,20 (0,43)
FLIns-25	36,07 (0,03)	10,4	1,54 (0,75)	159,30 (15,32)	21,49 (0,47)
FLIns-50	36,54 (0,10)	9,3	1,63 (0,56)	92,25 (10,00)	21,30 (0,31)
FLSol-25	33,28 (0,25)	10,6	1,93 (0,96)	87,36 (7,90)	19,47(0,57)
FLSol-50	31,04 (0,45)	9,7	1,62 (0,03)	79,75(9,85)	18,63 (0,31)

Fonte: Elaborado pela autora.

O teor de sólidos é um fator importante na formulação de adesivos fenólicos, pois pode afetar significativamente a taxa de espalhamento da cola e o cálculo do custo final (HAUPTT; SELLERS, 1994). O teor de sólidos entre as amostras variou entre 31 e 36% (Tabela 9). O maior percentual de sólidos foi observado nas amostras FLIns-25 e FLIns-50, como já era esperado devido à maior presença de compostos inorgânicos nesta fração, tal resultado corroborou com os dados apresentados pela análise EDS.

Para evitar a precipitação de amostras de lignina e garantir alta resistência à água, o pH de todas as resinas à base de lignina foi mantido na faixa de-10-12 (KALAMI *et al.*, 2018). Por meio dos resultados (Tabela 9) foi possível observar que quanto menor a quantidade de lignina adicionada na síntese da resina fenólica, maior a alcalinidade. Esse fato está relacionado à acidez apresentada pela amostra LK (3,4), resultado semelhante foi observado por DIAS

(2014). A acidez do LK também influenciou na diminuição da alcalinidade das resinas fenólicas à base de LK e suas frações (entre 1,40 e 1,93%), quando comparadas à resina controle (2,39%).

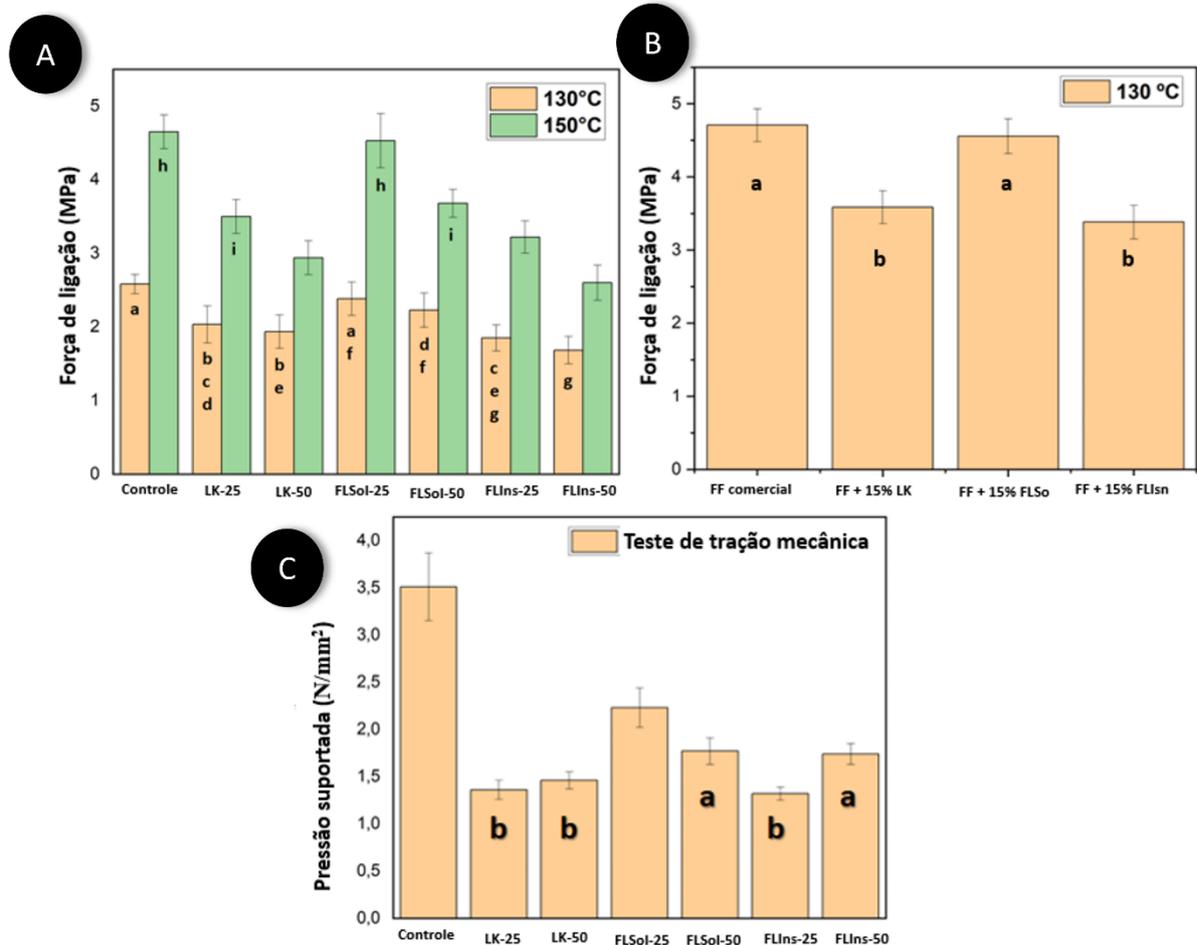
Embora o aumento da viscosidade das resinas à base de lignina (FLIns>LK>FLSol) tenha sido proporcional ao aumento da massa molar das frações utilizadas, esses parâmetros não podem estar totalmente relacionados (Tabela 2). A não correlação está ligada a diferença entre o teor de sólidos de cada resina, portanto com o aumento do teor de sólidos a viscosidade aumentará proporcionalmente, não comprovando que isso ocorreu devido a diferença de massa molar. Observações semelhantes foram feitas em um estudo anterior (PANG *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2015). A resina FLIns-25 apresentou maior viscosidade que a resina controle, o que pode estar relacionado não apenas ao aumento da quantidade de sólidos adicionados, mas também às ligações cruzadas formadas entre a lignina e o fenol (DIAS, 2014).

Os tempos de gelificação das amostras apresentaram valores próximos a 20 min (Tabela 9) para as resinas à base de lignina e suas frações. A diminuição do tempo de gelificação das resinas com a adição de 50% de lignina foi relacionada à maior quantidade de sólidos adicionados à síntese. Observou-se que a introdução das diferentes frações de lignina (LK, FLIns e FLSol) na composição do adesivo não retardou seu tempo de cura; em contrapartida, reduziu em relação ao adesivo controle (25,22 min). DIAS (2014) observou comportamento semelhante e atribuiu a redução do tempo de cura ao aumento da reticulação adesiva causada pela presença de LK.

3.2.5 Fenômeno de adesão

É importante ressaltar que existem dois cenários para o uso de lignina em resinas de FF: 1) substituição parcial do fenol por lignina durante a formulação da LFF e 2) substituição direta de uma parte da resina FF (comercial) por lignina. Ambos os cenários foram avaliados neste trabalho. A resistência de adesão das resinas LFF foi realizada em um sistema automatizado de avaliação de colagem em um tempo fixo de prensagem de 50 s, a 130°C e 150°C (Figura 10A).

Figura 10. (A) Resistência de adesão de resinas LFF com 25 e 50% de substituição de fenol por frações controladas de lignina (LK, FLSol, FLIns) em duas temperaturas de cura diferentes (130 e 150°C) e um tempo de prensagem fixo em 50 s. (B) Ensaio mecânico de tração de resinas LFF com 25 e 50% de substituição de fenol por frações controladas de lignina (LK, FLSol, FLIns). (C) Resistência de adesão de resinas com substituição direta da resina FF por 15% das frações de lignina (LK, FLSol, FLIns) em uma temperatura de cura de 130°C e um tempo de prensagem fixado em 50 s.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com os resultados mostrados na Figura 10A, a análise estatística foi realizada usando o teste ANOVA. O tratamento estatístico foi realizado entre as composições analisadas, sempre para a mesma temperatura de cura utilizada. Para as resinas curadas a 130°C, em comparação com a composição FLSol-25, as amostras FLIns-25 e FLIns-50 foram estatisticamente diferentes. As demais combinações de composições analisadas, não apresentaram diferenças entre seus conjuntos. Para as resinas curadas a 150°C, a análise das composições dos pares mostrou que apenas o conjunto de amostras controle e FLSol-25 (h) e LK-25 e FLSol-50 (i) não apresentaram diferença significativa entre os valores de resistência de adesão das amostras.

Portanto, a resina controle e a FLSol-25 não apresentaram diferenças estatísticas entre si, independentemente da temperatura de cura utilizada. Isso pode estar ligado ao fato de que

as temperaturas de cura estudadas de 130 e 150°C, estão em uma faixa de temperatura mais próxima da temperatura real de cura dessas amostras, que fica em torno de 150°C para ambas. Para as demais composições, as temperaturas reais de cura obtidas por DSC apresentaram valores acima de 170°C. Assim, em comparação com as outras formulações, o controle e o FLSol-25 apresentaram melhor resistência de adesão, pois puderam ser totalmente polimerizadas. Também foi possível verificar que o aumento da temperatura de cura influenciou diretamente no aumento da resistência adesiva para ambas as composições, pois o valor de 150°C é muito próximo da temperatura real para que ocorra a cura dessas amostras, enquanto a temperatura de 130°C ainda está cerca de 20°C abaixo da temperatura de cura.

A resistência a adesão da resina FLSol-25 (150°C) mostrou um ganho de adesão de 23 e 29% maior em relação a LK-25 e FLIns-25, provavelmente devido à sua melhor solubilidade e melhor miscibilidade com o FF durante a formulação da LFF. A utilização da fração FLIns levou a uma resina não homogênea, com presença de partículas, devido à baixa solubilidade dos FLIns na mistura contendo etanol de LFF. Por outro lado, o uso da fração FLSol levou à formação de uma resina completamente homogênea. Evidentemente, a utilização de uma resina homogênea (FLSol) sem partículas insolúveis favoreceu a adesão da resina LFF nos testes realizados. As partículas certamente impediram um maior contato entre a resina e a superfície da madeira e, portanto, uma boa adesão.

Além disso, o desempenho das frações de lignina na substituição direta da resina FF comercial pelas frações de lignina foram estudadas. O fenol constitui cerca de 40-60% do FF e o preço do FF é ligeiramente superior ao do fenol. Portanto, mesmo um valor relativamente pequeno do FF substituído (15%) por lignina deve proporcionar um benefício econômico significativo comparável com 30-50% de substituição de fenol por lignina, bem como benefícios logísticos significativos (BALAKSHIN *et al.*, 2021).

Diferenças no desempenho adesivo entre as frações de lignina utilizadas na substituição direta da resina industrial de FF foram evidentemente observadas na Figura 10B. As análises estatísticas realizadas por meio do teste ANOVA e teste T mostraram que não há diferenças estatísticas entre os valores de resistência de adesão para os conjuntos de amostra FF comercial e FF+15%FLSol (a) e FF+15%LK e FF +15%FLIns (b).

Vale ressaltar que o desempenho adesivo da resina FF comercial foi quase duas vezes superior ao do FF formulado em laboratório, indicando que este último ainda não foi otimizado. No entanto, a comparação relativa do desempenho de diferentes frações de lignina ainda foi válida em ambos os casos. Mais uma vez, a FLSol apresentou desempenho adesivo

significativamente maior do que as outras ligninas, próximo ao da resina FF comercial. Assim, o FLSol apresentou o melhor desempenho em ambos os cenários.

Por fim, a capacidade de adesão das resinas também foi avaliada por meio de ensaio mecânico de tração, cujos resultados são apresentados na Figura 10C. Com os resultados apresentados, a análise estatística foi realizada por meio do teste ANOVA mostrando que houve diferença estatisticamente significativa entre as amostras. O Teste T foi realizado por pares de composições e mostrou que há uma diferença significativa entre os valores das amostras controle e FLSol-25. No entanto, entre os conjuntos de amostras FLSol-50 (a), FLIns-50 (a) e LK-50 (b), LK-25 (b) e FLIns-25 (b), não houve diferenças estatisticamente significativas entre os pares. O desempenho adesivo dos painéis colados com LFF de qualquer formulação foi drasticamente menor do que aqueles preparados com a resina FF controle. No entanto, o desempenho do FLSol (tanto no FLSol-25 quanto no FLSol-50) foi novamente superior quando comparado às outras frações de lignina, na ordem de FLIns-50 < LK-50 < LK-25 < FLIns-25.

4 CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o uso de frações específicas de LK como substituto parcial do fenol na síntese de resina lignina-fenol-formaldeído, bem como substituição direta da resina FF. Os resultados demonstram que o FLSol tem maior desempenho adesivo em relação aos FLIns e LK não fracionado. Esta fração é de menor MM, possuindo maior teor de OH fenólico total (mas não a quantidade de centros reativos), menor quantidade de OH alifático e teor de COOH semelhante em relação às outras frações de lignina. Ao aumentar a massa molar média da fração de lignina adicionada e a porcentagem de substituição por fenol, houve uma diminuição na mobilidade das cadeias presentes na resina e, conseqüentemente, a T_g foi maior. A FLSol-25, na temperatura de cura de 150°C, apresentou resistência de adesão semelhante à resina controle. A maior solubilidade e, portanto, a miscibilidade do FLSol foi sugerida como o fator chave para o melhor desempenho do adesivo de lignina, pois as outras frações de lignina falharam em produzir LFF homogêneo. A resistência a adesão da resina FLSol-25 (150°C) mostrou um ganho de adesão de 23 e 29% maior em relação a LK-25 e FLIns-25. A melhor homogeneidade da resina LFF produzida a partir de FLSol, com 25% de substituição do fenol, resultou em propriedades de adesão semelhantes à resina de controle ($2,58 \pm 0,13$ e $2,38 \pm 0,23$ MPa para as amostras controle e FLSol, respectivamente). Por outro lado, a FLSol pode substituir diretamente 15% da resina FF comercial (correspondendo a > 30% de substituição de fenol) mostrando o desempenho adesivo semelhante ($4,71 \pm 0,22$ e $4,56 \pm 0,43$ MPa para as

amostras controle e FLSol, respectivamente) ao controle comercial e significativamente superior ao FLIns ($3,38 \pm 0,20$ MPa) e LK ($3,59 \pm 0,23$ MPa).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUGAZLEH, M. K.; ROUGEAU, B.; ALI, H. Adsorption of catechol and hydroquinone on titanium oxide and iron (III) oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no. 5, p. 104180, 2020.

AKHIL; DEVENDRA, L. P.; SUKUMARAN, R. K. Comparative evaluation of laccase mediated oxidized and unoxidized lignin of sugarcane bagasse for the synthesis of lignin-based formaldehyde resin. **Industrial Crops and Products**, vol. 150, p. 112385, 2020.

AREFMANESH, M.; NIKAFSHAR, S.; MASTER, E. R.; NEJAD, M. From acetone fractionation to lignin-based phenolic and polyurethane resins. **Industrial Crops and Products**, vol. 178, p. 114604, 2022.

BALAKSHIN, M. Y.; CAPANEMA, E. A. Rethinking biorefinery lignins: breaking dogmas. **14th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp**, p. 63–66, 2016.

BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, vol. 80, no. 12, p. 1765–1786, 2001.

BERNARDINI, J.; ANGUILLESI, I.; COLTELLI, M. B.; CINELLI, P.; LAZZERI, A. Optimizing the lignin based synthesis of flexible polyurethane foams employing reactive liquefying agents. **Polymer International**, vol. 64, no. 9, p. 1235–1244, 2015.

BEYSSAC, O.; BRUNET, F.; PETITET, J.-P.; GOFFÉ, B.; ROUZAUD, J.-N. Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. **European Journal of Mineralogy**, vol. 15, no. 6, p. 937–951, 2004.

CAMARGO, J. R.; ANDREOTTI, I. A. A.; KALINKE, C.; HENRIQUE, J. M.; BONACIN, J. A.; JANEGITZ, B. C. Waterproof paper as a new substrate to construct a disposable sensor for the electrochemical determination of paracetamol and melatonin. **Talanta**, vol. 208, p. 120458, 2020.

CAO, K. L. A.; KITAMOTO, Y.; ISKANDAR, F.; OGI, T. Sustainable porous hollow carbon spheres with high specific surface area derived from Kraft lignin. **Advanced Powder Technology**, vol. 32, no. 6, p. 2064–2073, 2021.

CAPANEMA, E. A.; BALAKSHIN, M. Y.; KADLA, J. F. A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 52, no. 7, p. 1850–1860, 2004.

CHEN, Cheng; JIN, D.; OUYANG, X.; ZHAO, L.; QIU, X.; WANG, F. Effect of structural characteristics on the depolymerization of lignin into phenolic monomers. **Fuel**, vol. 223, p. 366–372, 2018.

CHEN, Chong; KENNEL, E. B.; STILLER, A. H.; STANSBERRY, P. G.; ZONDLO, J. W. Carbon foam derived from various precursors. **Carbon**, vol. 44, no. 8, p. 1535–1543, 2006.

CHUANG, W.; LEI, P.; ZHEN-HAI, S.; BING-LIANG, L.; KE-ZHI, L. Preparation, thermal

stability and deflection of a density gradient thermally-conductive carbon foam material derived from phenolic resin. **Results in Physics**, vol. 14, p. 102448, 2019.

DE LIMA, L. F.; DAIKUZONO, C. M.; MIYAZAKI, C. M.; PEREIRA, E. A.; FERREIRA, M. Layer-by-Layer nanostructured films of magnetite nanoparticles and polypyrrole towards synergistic effect on methylparaben electrochemical detection. **Applied Surface Science**, vol. 505, p. 144278, 2020.

DE LIMA, L. F.; FERREIRA, A. L.; MACIEL, C. C.; FERREIRA, M.; DE ARAUJO, W. R. Disposable and low-cost electrochemical sensor based on the colorless nail polish and graphite composite material for tartrazine detection. **Talanta**, vol. 227, p. 122200, 2021.

DEL SAZ-OROZCO, B.; OLIET, M.; ALONSO, M. V.; ROJO, E.; RODRÍGUEZ, F. Formulation optimization of unreinforced and lignin nanoparticle-reinforced phenolic foams using an analysis of variance approach. **Composites Science and Technology**, vol. 72, no. 6, p. 667–674, 2012.

DU, J.; TAN, E.; KIM, H. J.; ZHANG, A.; BHATTACHARYA, R.; YAREMA, K. J. Comparative evaluation of chitosan, cellulose acetate, and polyethersulfone nanofiber scaffolds for neural differentiation. **Carbohydrate Polymers**, vol. 99, p. 483–490, 2014.

ESCRIBANO, R.; SLOAN, J. J.; SIDDIQUE, N.; SZE, N.; DUDEV, T. Raman spectroscopy of carbon-containing particles. **Vibrational Spectroscopy**, vol. 26, no. 2, p. 179–186, 2001.

GUIZANI, C.; HADDAD, K.; LIMOUSY, L.; JEGUIRIM, M. New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis. **Carbon**, vol. 119, p. 519–521, 2017.

INAGAKI, M.; KANG, F.; TOYODA, M.; KONNO, H. Template Carbonization: Morphology and Pore Control. **Advanced Materials Science and Engineering of Carbon**, vol. 3, p. 133–163, 2014.

INAGAKI, M.; QIU, J.; GUO, Q. Carbon foam: Preparation and application. **Carbon**, vol. 87, p. 128–152, 2015.

JĘDRZEJCZAK, P.; COLLINS, M. N.; JESIONOWSKI, T.; KLAPISZEWSKI, Ł. The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – A comprehensive review. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 187, p. 624–650, 2021.

JIANFEI, Y.; ZIXING, F.; LIANGMENG, N.; QI, G.; ZHIJIA, L. Combustion characteristics of bamboo lignin from Kraft pulping: Influence of washing process. **Renewable Energy**, vol. 162, p. 525–534, 2020.

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

KUMAR, B.; BHARDWAJ, N.; AGRAWAL, K.; CHATURVEDI, V.; VERMA, P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, vol. 199, P. 106244, 2020.

LAPHAM, D. P.; LAPHAM, J. L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: The origin of atypical isotherms and BET transform data. **Powder Technology**, vol. 342, p. 676–689, 2019.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased

polymers. **Progress in Polymer Science**, vol. 39, no. 7, p. 1266–1290, 2014.

LI, Q.; ZHAO, T.; HE, C.; CAI, Y.; WU, Q.; HUANG, Y.; LIU, K.; MA, Z.; WANG, H. Hollow carbon cavities decorated with highly dispersed manganese-nitrogen moieties for efficient metal-air batteries. **Electrochimica Acta**, vol. 410, p. 139975, 2022.

LIU, Z.; LIAO, D.; YU, J.; JIANG, X. An electrochemical sensor based on oxygen-vacancy cobalt–aluminum layered double hydroxides and hydroxylated multiwalled carbon nanotubes for catechol and hydroquinone detection. **Microchemical Journal**, vol. 175, pp. 107216, 2022.

LOURENÇON, T. V.; ALAKURTTI, S.; VIRTANEN, T.; JÄÄSKELÄINEN, A. S.; LIITIÄ, T.; HUGHES, M.; MAGALHÃES, W. L. E.; MUNIZ, G. I. B.; TAMMINEN, T. Phenol-formaldehyde resins with suitable bonding strength synthesized from “less-reactive” hardwood lignin fractions. **Holzforschung**, vol. 74, no. 2, p. 175–183, 2020.

MACIEL, C. C.; DE LIMA, L. F.; FERREIRA, A. L.; DE ARAUJO, W. R.; FERREIRA, M. Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing. **Sensors and Actuators Reports**, vol. 4, p. 100091, 2022.

MAHJOUR, M.; BANIHASHEMI, M.; RAKHSHANDEH, H.; VAKILI, V.; KHOUSHABI, A.; KAKHKI, M. T. A triple-blind, randomized trial of a traditional compound as compared to 4% hydroquinone in melasma. **Journal of Herbal Medicine**, vol. 19, p. 100308, 2020a.

MAHJOUR, M.; BANIHASHEMI, M.; RAKHSHANDEH, H.; VAKILI, V.; KHOUSHABI, A.; KAKHKI, M. T. A triple-blind, randomized trial of a traditional compound as compared to 4% hydroquinone in melasma. **Journal of Herbal Medicine**, vol. 19 p. 100308, 2020b.

MALLET-LADEIRA, P.; PUECH, P.; TOULOUSE, C.; CAZAYOUS, M.; RATEL-RAMOND, N.; WEISBECKER, P.; VIGNOLES, G. L.; MONTHIOUX, M. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law. **Carbon**, vol. 80, p. 629–639, 2014.

MANSOURI, N. E. El; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, Kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, vol. 24, p. 8–16, 2006.

MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, vol. 61, p. 230–250, 2015.

MCCUSKER, L. B. IUPAC nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to non-zeolite microporous mineral phases. **Micro- and Mesoporous Mineral Phases**, vol. 57, p. 1–16, 2005.

MENDONÇA, C. D.; PRADO, T. M.; CINCOTTO, F. H.; VERBINNEN, R. T.; MACHADO, S. A. S. Methylparaben quantification via electrochemical sensor based on reduced graphene oxide decorated with ruthenium nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 251, p. 739–745, 2017.

MOUSTAQIM, M. El; KAIHAL, A. El; MAROUANI, M. El; MEN-LA-YAKHAF, S. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, vol. 9, p. 63–68, 2018.

PORTE, L. H. M.; LEÃO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de

nitrogênio. **Química Nova**, vol. 34, p. 1582–1587, 2011.

PROMSUWAN, K.; KAEWJUNLAKAN, C.; SAICHANAPAN, J.; SOLEH, A.; SAISAHAS, K.; THIPWIMONMAS, Y.; KONGKAEW, S.; KANATHARANA, P.; THAVARUNGKUL, P.; LIMBUT, W. Poly(phenol red) hierarchical micro-structure interface enhanced electrode kinetics for adsorption and determination of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, vol. 377, p. 138072, 2021.

QU, J. Y.; HAN, Q.; GAO, F.; QIU, J. S. Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, vol. 32, p. 86–91, 2017.

QU, W.; ZHAO, Z.; LIANG, C.; HU, P.; MA, Z. Simple, additive-free, extra pressure-free process to direct convert lignin into carbon foams. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 209, p. 692–702, 2022.

RAO, G. S.; NABIPOUR, H.; ZHANG, P.; WANG, X.; XING, W.; SONG, L.; HU, Y. Lightweight, hydrophobic and recyclable carbon foam derived from lignin-resorcinol-glyoxal resin for oil and solvent spill capture. **Journal of Materials Research and Technology**, vol. 9, no. 3, pp. 4655–4664, 2020.

RODRIGUES, J. S.; LIMA, V.; ARAÚJO, L. C. P.; BOTARO, V. R. Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 60, no. 30, p. 10863–10881, 2021.

RODRIGUES, S.; FREITAS, A. D. S. M. De; MACIEL, C. C.; MENDES, S. F.; DIMENT, D.; BALAKSHIN, M.; BOTARO, V. R. Selection of Kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins : Structure-property correlation. **Industrial Crops & Products**, vol. 191, p. 115948, 2023.

ROIS, M. F.; WIDIYASTUTI, W.; SETYAWAN, H.; RAHMATIKA, A. M.; OGI, T. Preparation of activated carbon from alkali lignin using novel one-step process for high electrochemical performance application. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 14, no. 6, p. 103162, 2021.

SAGUES, W. J.; JAIN, A.; BROWN, D.; AGGARWAL, S.; SUAREZ, A.; KOLLMAN, M.; PARK, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Are lignin-derived carbon fibers graphitic enough? **Green Chemistry**, vol. 21, no. 16, p. 4253–4265, 2019.

SCHUTYSER, W.; RENDER, T.; VAN DEN BOSCH, S.; KOELEWIJN, S. F.; BECKHAM, G. T.; SELS, B. F. Chemical from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Chemical Society Reviews**, vol. 47, p. 852–908, 2018.

SETO, C.; CHANG, B. P.; TZOGANAKIS, C.; MEKONNEN, T. H. Lignin derived nano-biocomposite and its deposition on polyurethane foam for wastewater dye adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 185, p. 629–643, 2021.

SINGH, H.; JAIN, A. K. Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A comprehensive Review. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 111, no. 5, p. 1115–1143, 2019.

SMITH, M. W.; DALLMEYER, I.; JOHNSON, T. J.; BRAUER, C. S.; MCEWEN, J. S.; ESPINAL, J. F.; GARCIA-PEREZ, M. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. **Carbon**, vol. 100, p. 678–692, 2016.

UDAYAKUMAR, M.; EL MRABATE, B.; KOÓS, T.; SZEMMELVEISZ, K.; KRISTÁLY, F.; LESKÓ, M.; FILEP, Á.; GÉBER, R.; SCHABIKOWSKI, M.; BAUMLI, P.; LAKATOS, J.; TÓTH, P.; NÉMETH, Z. Synthesis of activated carbon foams with high specific surface area using polyurethane elastomer templates for effective removal of methylene blue. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 14, no. 7, pp. 103214, 2021.

VANNARATH, A.; THALLA, A. K. Synthesis and characterisation of an ultra-light, hydrophobic and flame-retardant robust lignin-carbon foam for oil-water separation. **Journal of Cleaner Production**, vol. 325, p. 129263, 2021.

VELASCO, I.; ANTUNES, M. Progress in Polymer Science Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles. **Progress in Polymer Science**, vol. 39, p. 486–509, 2014.

WANG, G.; LIU, X.; ZHANG, J.; SUI, W.; JANG, J.; SI, C. One-pot lignin depolymerization and activation by solid acid catalytic phenolation for lightweight phenolic foam preparation. **Industrial Crops and Products**, vol. 124, no. 29, p. 216–225, 2018.

XIN, Y.; WANG, N.; WANG, C.; GAO, W.; CHEN, M.; LIU, N.; DUAN, J.; HOU, B. Electrochemical detection of hydroquinone and catechol with covalent organic framework modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 877, p. 114530, 2020.

XUE, B. L.; WEN, J. L.; SUN, R. C. Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: Synthesis and characterization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, vol. 2, no. 6, p. 1474–1480, 2014.

YAN, Q.; ARANGO, R.; LI, J.; CAI, Z. Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin. **Materials and Design**, vol. 201, p. 109460, 2021.

YANG, S.; WU, J. Q.; ZHANG, Y.; YUAN, T. Q.; SUN, R. C. Preparation of lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive based on active sites of technical lignin. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, vol. 9, no. 2, p. 266–272, 2015.

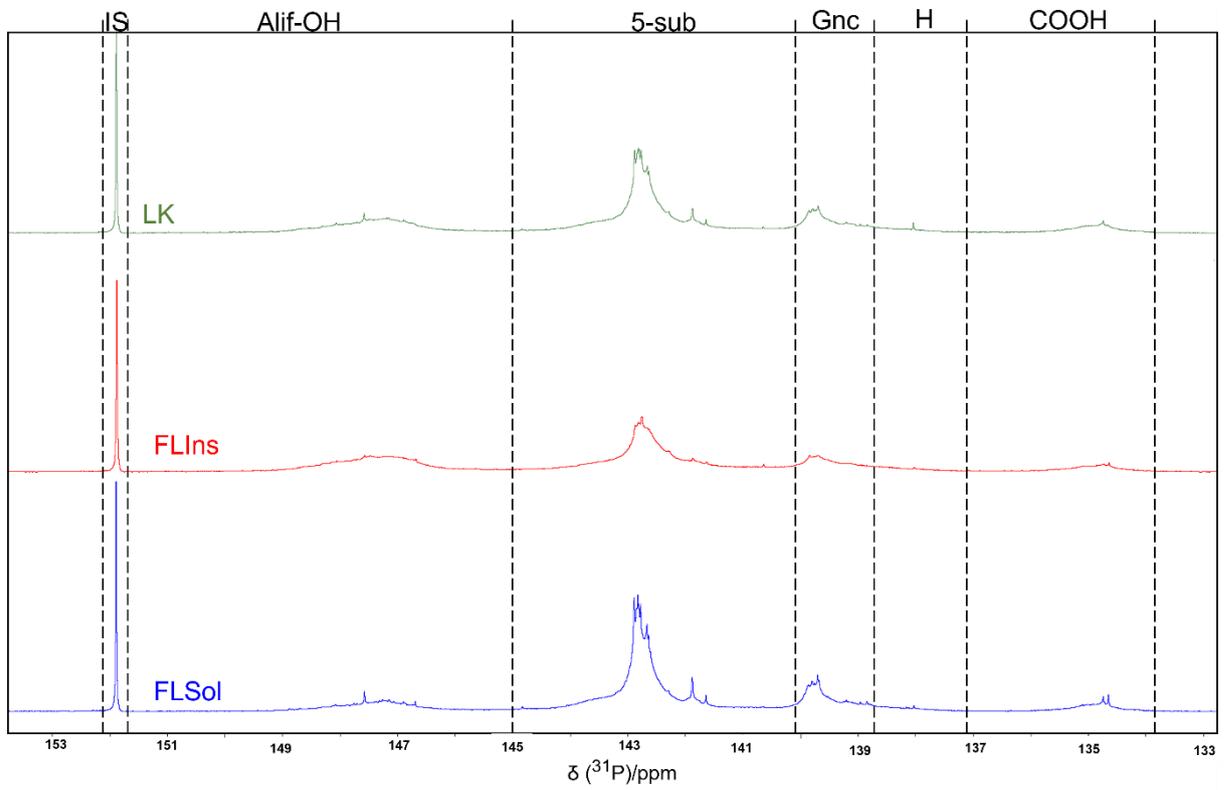
YOON, J. H.; LEE, K. S.; YANG, J. E.; WON, M. S.; SHIM, Y. B. Electron transfer kinetics and morphology of cytochrome c at the biomimetic phospholipid layers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 644, no. 1, p. 36–43, 2010.

ZHANG, J.; ZHANG, F.; YANG, Y.; GUO, S.; ZHANG, J. Composites of Graphene Quantum Dots and Reduced Graphene Oxide as Catalysts for Nitroarene Reduction. **ACS Omega**, vol. 2, no. 10, p. 7293–7298, 2017.

ZHOU, Q.; LEI, M.; WU, Y.; ZHOU, X.; WANG, H.; SUN, Y.; SHENG, X.; TONG, Y. Magnetic solid phase extraction of bisphenol A, phenol and hydroquinone from water samples by magnetic and thermo dual-responsive core-shell nanomaterial. **Chemosphere**, vol. 238, p. 124621, 2020.

ZIEGEL, E. R. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. **Technometrics**, vol. 46, no. 4, p. 498–499, 2004.

APÊNDICE A

Figura A-1. Espectros ^{31}P RMN de LK, FLIns e FLSol.

Fonte: Elaborado pela autora.

Capítulo 3

Espumas de Carbono usando frações selecionadas de lignina Kraft

RESUMO

O rápido esgotamento dos combustíveis fósseis trouxe à tona a necessidade de buscar estratégias mais eficientes energeticamente. Assim, materiais de carbono com alta eficiência estrutural e integração multifuncional vêm ganhando cada vez mais espaço entre os estudos que buscam atender a essa necessidade e ao mesmo tempo se preocupam com o meio ambiente. Este estudo descreve uma rota eficiente para a síntese de espumas de carbono (EC) derivadas da lignina Kraft (LK) por decomposição térmica de um molde de sacrifício de poliuretano (PU). Foram analisadas as correlações estrutura-propriedade da EC produzida pela substituição parcial do fenol por LK, e suas frações solúvel (FLSol) e insolúvel (FLIns) em acetato de etila (AcEt). Para isso as EC produzidas foram caracterizadas por análise térmica, difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e medidas eletroquímicas. Os resultados indicaram que a EC sintetizada com FLSol apresentou propriedades muito semelhantes a EC controle. Também foi demonstrado o potencial do FLSol para aplicação como sensor eletroquímico, com boa seletividade para detecção de hidroquinona em água.

Palavras-chave: Lignina Kraft; Fração de lignina; Espumas de carbono; Decomposição térmica; Sensor eletroquímico.

ABSTRACT

The rapid exhaustion of fossil fuels brings to the fore the need to search for more energy efficient strategies. Thus, carbon materials with high structural efficiency and multifunctional integration are gaining more and more space among studies that seek to meet this need and at the same time are concerned with the environment. This study describes an efficient route for the synthesis of carbon foams (CF) derived from Kraft lignin (KL) by thermal decomposition of a polyurethane (PU) sacrificial mold. The structure-property correlation of CF produced by the partial replacement of phenol for KL, and its soluble (LFSol) and insoluble (LFIns) fractions were analyzed, and the intrinsic characteristics of the materials obtained. For this the produced CFs were characterized by thermal analysis, X-ray diffractometry (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET), and electrochemical measurements. The results indicated that the CF synthesized with LFSol showed very similar properties to the CF control. The potential of LFSol for application as an electrochemical sensor was also demonstrated, with good selectivity for detection of hydroquinone in water.

Keywords: Kraft lignin; Lignin Fractions; Carbon Foams; Thermal decomposition. Electrochemical sensor.

1 INTRODUÇÃO

Constituindo o biopolímero aromático mais abundante do planeta a partir de recursos renováveis, estima-se que aproximadamente 3×10^{11} toneladas métricas de lignina estejam presentes na Terra com uma biossíntese anual de $\sim 2 \times 10^{10}$ toneladas métricas (MATSUSHITA, 2015). O Departamento de Energia dos EUA prevê que aproximadamente 225 milhões de toneladas de lignina serão geradas como subproduto da produção de etanol celulósico até 2030 (KUMAR *et al.*, 2020). No nível industrial, após o fracionamento da biomassa lignocelulósica para a fabricação de papel, mais de 50 milhões de toneladas de lignina são usadas para geração de eletricidade por combustão e uma baixa porcentagem está sendo usado em outras aplicações (RODRIGUES *et al.*, 2021). Embora a biomassa lignocelulósica tenha cerca de 15-30% de lignina e 40% represente seu valor calórico, uma valorização bem-sucedida da lignina tem sido bastante desafiadora (JEŃDRZEJCZAK *et al.*, 2021).

A despolimerização da lignina em monômeros fenólicos para a geração de produtos de maior valor agregado é descrita na literatura (CHEN *et al.*, 2018; SCHUTYSER *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018). Algumas pesquisas visam o emprego parcial de lignina na composição de diferentes materiais, como forma de aumentar o conteúdo renovável (AREFMANESH *et al.*, 2022; BALAKSHIN; CAPANEMA, 2016; BERNARDINI *et al.*, 2015; KALAMI *et al.*, 2018; XUE; WEN; SUN, 2014), e/ou aumentar a resistência mecânica, e também como substituto parcial do fenol (DEL SAZ-OROZCO *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2023). Devido ao caráter fenólico da estrutura da lignina, pode ser usada para substituir parcialmente o fenol na produção de resinas a partir da reação da lignina com o formaldeído e fenol (AKHIL; DEVENDRA; SUKUMARAN, 2020; AREFMANESH *et al.*, 2022; DU *et al.*, 2014; KALAMI *et al.*, 2018; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). As unidades fenólicas da lignina podem reagir com o formaldeído para formar derivados de metilol que se condensam internamente ou com outros fenóis em condições alcalinas (AREFMANESH *et al.*, 2022).

Nos últimos anos, a produção de espumas de carbono (EC) utilizando precursores de fontes renováveis tem sido bastante investigada, tendo em vista a demanda por tecnologias que permitam a redução da emissão de poluentes responsáveis pelas mudanças climáticas, juntamente com os preços voláteis do petróleo (INAGAKI; QIU; GUO, 2015). De acordo com a literatura, as EC são chamadas de materiais funcionais, devido às suas propriedades inerentes, tais como: excelente condução térmica e elétrica, blindagem eletromagnética, boa repelência à água e eficiente adsorção de óleo (INAGAKI; QIU; GUO, 2015; QU *et al.*, 2017; VELASCO; ANTUNES, 2014).

Existem diversas metodologias para a fabricação de EC, tais como: carbonização de precursores poliméricos; sopro de precursores de carbono; compressão de grafite esfoliado; montagem de nanofolhas de grafeno e outros (CHEN, Chong *et al.*, 2006; INAGAKI; QIU; GUO, 2015). Dentre essas abordagens, a carbonização direta de um molde de sacrifício e o uso de precursores poliméricos como fonte de carbono é a mais utilizada, além de ser um método de baixo custo. A resina fenólica é um dos precursores poliméricos mais populares devido à sua alta capacidade de carbonização (INAGAKI *et al.*, 2014). Normalmente, as resinas fenólicas são produzidas pela polimerização do fenol e do formaldeído.

No capítulo anterior, relatamos a síntese de resinas LFF com substituição parcial de fenol por frações controladas de lignina (RODRIGUES *et al.*, 2023). Uma análise detalhada da composição química, teor de OH fenólico e o efeito do emprego de diferentes frações foi discutido. Os resultados demonstraram que a fração solúvel de lignina Kraft (LK) em acetato de etila (FLSol) tem maior potencial para substituir parcialmente o fenol na resina LFF em comparação com a fração insolúvel de LK em acetato de etila (FLIns). Este resultado foi apoiado pela análise de UV-Vis e ^{31}P RMN, que revelou que FLSol tem mais grupos fenólicos do que FLIns. Além disso, o FLSol possui maior teor da posição 5-sub em sua estrutura, o que indica que possui melhor reatividade ao formaldeído. A massa molar ponderal média (M_w), a massa molar numérica média (M_n) e o índice de polidispersividade (PDI) do FLSol (1298 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 699 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 1,86, respectivamente) foram menores do que o FLIns (5512 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1272 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 4,33, respectivamente), o que ajuda o FLSol a condensar melhor com fenol-formaldeído em comparação com o FLIns. Ao aumentar a massa molar média da fração lignina e a porcentagem de substituição por fenol, houve uma diminuição na mobilidade das cadeias presentes na resina e, conseqüentemente, a T_g foi maior. A melhoria dos parâmetros de solubilidade do FLSol após o fracionamento foi o ponto chave do nosso estudo anterior. A homogeneidade aprimorada da resina LFF produzida com FLSol resultou em propriedades de adesão semelhantes à resina de controle e sua estrutura é próxima à estrutura do fenol à base de petróleo.

Essa nova etapa é uma continuação do capítulo anterior (RODRIGUES *et al.* 2023). Aqui analisamos a correlação estrutura-propriedade de EC produzida por diferentes frações de LK. Estudos empregando lignina como fonte de carbono discutem extensivamente a diferença na temperatura de carbonização (INAGAKI; QIU; GUO, 2015; QU, Jiang Ying *et al.*, 2017; XUE; WEN; SUN, 2014; YAN *et al.*, 2021), porém a produção de EC com poros controlados utilizando biomassa renovável como fonte de carbono ainda é um desafio. Aqui foi apresentado um trabalho inédito na literatura que descreve a síntese de EC a partir das frações de LK, como

fonte de carbono, e espuma de poliuretano (PU), como molde de sacrifício. As características intrínsecas do EC, como morfologia, nanoestrutura e propriedades físicas, como propriedades térmicas e elétricas, foram investigadas. Os resultados indicaram que a espuma sintetizada com FLSol apresentou propriedades muito semelhantes à resina controle com 100% de fenol. A viabilidade prática do sensor FLSol foi testada, como prova de conceito, para determinação de hidroquinona (HQ) em amostra real.

2 MATERIAIS E METÓDOS

2.1 Materiais

A lignina foi obtida pela precipitação do licor negro do processo industrial de polpação Kraft da madeira de *Eucalyptus urograndis*. O solvente acetato de etila P.A. 100 %, fenol cristal P.A.-A.C.S. (Ácido fénico), formaldeído P.A.-A.C.S., hidróxido sódio lentilha P.A.-A.C.S., álcool etílico absoluto P.A. 99,8 %, dioxano 1,4 P.A.-A.C.S e acetona P.A.-A.C.S. 99 %, foram fornecidos pela marca Êxodo Científica. O tetra-hidrofurano (THF) P.A.-A.C.S., piridina P.A.-A.C.S. e anidrido acético P.A.-A.C.S., foram fornecidos por Synth®. Ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) e cloreto de potássio (KCl) foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

2.2 Síntese do precursor de carbono

A resina precursora de carbono foi sintetizada de acordo com a metodologia discutida no capítulo 2. Inicialmente, a LK foi refinada por um processo de fracionamento sequencial em acetato de etila (AcEt). E então empregado na substituição parcial de fenóis na síntese da resina de lignina-fenol-formaldeído (LFF). As ligninas empregadas neste estudo foram a LK não processado, fração de lignina insolúvel em AcEt (FLIns) e fração de lignina solúvel em AcEt (FLSol). A composição está descrita na Tabela 1, assim como as siglas utilizadas para cada resina.

Tabela 1. Nomenclatura e composição de resinas de lignina-fenol-formaldeído

Resina	Descrição	Lignina (%)	Fenol (%)
Controle	-	0	100
LK	Lignina Kraft	50	50
FLIns	Fração de lignina insolúvel em AcEt	50	50
FLSol	Fração de lignina solúvel em AcEt	50	50

AcEt – Acetato de etila

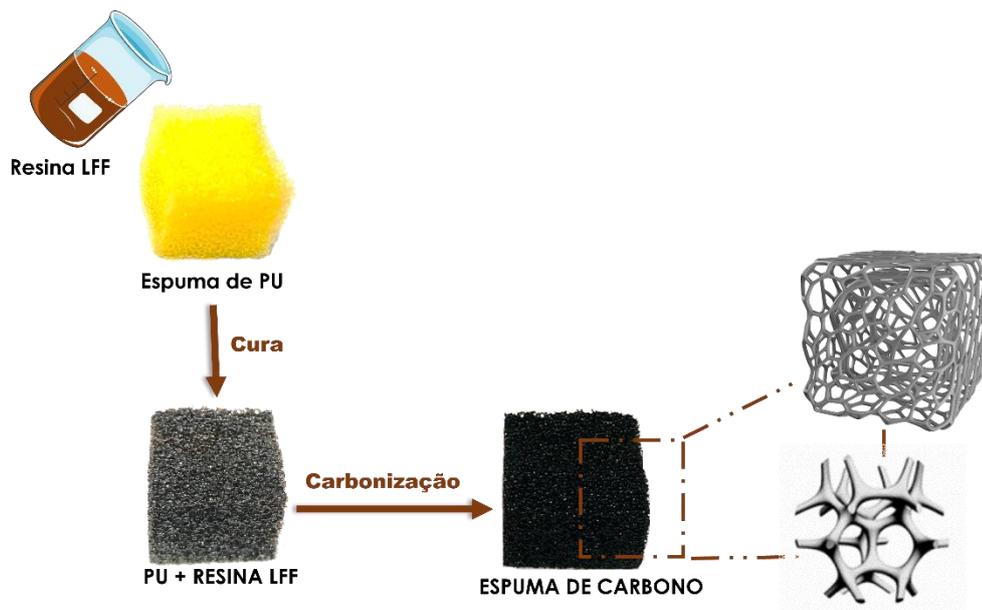
Fonte: Elaborado pela autora.

2.3 Síntese das espumas de Carbono (EC)

As espumas de carbono foram preparadas usando espuma de poliuretana (PU), como molde de sacrifício, e as resinas LFF, como fonte de carbono. Em um procedimento simples, a solução LK foi vertida sobre o molde de espuma de PU com um tamanho de 2,4 x 1,2 x 1,0 cm,

de comprimento, altura e largura, respectivamente. As bolhas de ar dentro dos andaimes da espuma PU foram removidas apertando frequentemente os andaimes com um bastão de vidro durante a infusão da resina (QU *et al.*, 2017). A espuma PU tratada com resina LK foi então colocada em estufa a 80°C por 12 h para evaporação completa do solvente e posterior polimerização. A carbonização do PU impregnado com LK (PU/LK) foi realizada em forno tubular (NBD Tech USA, modelo NBD-O1200-50IC) sob atmosfera de nitrogênio. O PU/LK foi aquecido da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de 5 °C.min⁻¹, mantido a 1000°C por 2 h e depois resfriado naturalmente até a temperatura ambiente (RAO *et al.*, 2020). Finalmente, a EC foi obtida e nomeada de acordo com a nomenclatura utilizada pelas resinas (Tabela 1). Procedimento semelhante ao descrito foi empregado para a síntese das outras EC, onde as diferentes resinas apresentadas na Tabela 1 foram empregadas como precursores de carbono. A síntese de EC foi resumida na Figura 1.

Figura 1. Fluxograma da síntese de espumas de carbono.



Fonte: Elaborado pela autora.

2.4 Estabilidade térmica

A dinâmica da carbonização das amostras foi estudada usando um analisador térmico Netzsch STA 449 F3 Jupiter & QMS 403 Aëolos Quadro, equipamento do departamento de bioeconomia da escola de engenharia química da Aalto University (Espoo-Finlândia). As amostras foram aquecidas sob atmosfera de hélio (70 °C.min⁻¹) de 40°C até 900°C a 10 °C.min⁻¹. A massa da amostra foi mantida na faixa de 10 mg para minimizar as limitações de transferência de calor e massa dentro da amostra. A calibração de temperatura e fluxo de calor foi realizada usando padrões de metal com temperaturas e entalpias de fusão conhecidas. Os

seguintes parâmetros foram extraídos: $T_{5\%}$ (temperatura de início da degradação em 5% de perda de massa), T_{\max} (temperatura na taxa máxima de perda de massa), T_f (temperatura final), primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) - taxa máxima de perda de massa, e $R_{900^\circ\text{C}}$ (resíduo carbonáceo até 900°C).

2.5 Análise ressonância magnética nuclear (RMN) - 2D HSQC

O experimento HSQC (do inglês, Heteronuclear Single Quantum Correlation), coerência quântica simples heteronuclear, é um experimento de duas dimensões que apresenta as correlações entre os núcleos envolvidos que estão distantes por uma ligação química. Assim, um experimento HSQC ^{13}C - ^1H indica a qual carbono está ligado cada um dos hidrogênios da molécula orgânica. A fim de investigar as reações da lignina durante a síntese da EC, as quantidades relativas das diferentes unidades estruturais foram caracterizadas pela integração de volume dos sinais representativos dessas estruturas observadas em um espectro 2D HSQC de RMN. Os espectros 2D HSQC foram registrados com um espectrômetro Bruker AVANCE 600 NMR, equipamento do departamento RawMatters Research (RAMI) da escola de engenharia química da Aalto University (Espoo-Finlândia). Equipado com um CryoProbe. Cerca de 80 mg de amostra foram dissolvidos em 0,6 mL de DMSO- d_6 . O tempo de aquisição de 77,8 ms foi definido para dimensão ^1H e 36 varreduras por bloco foram coletadas usando os 1024 pontos complexos coletados. Para a dimensão ^{13}C , o tempo de aquisição foi de 3,94 ms e foram registrados 256 incrementos de tempo. Os dados 2D HSQC RMN foram manipulados com pontos de dados 1024×1024 aplicando a função Qsine para as dimensões ^1H e ^{13}C . O pico de DMSO em $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$ 39,5/2,49 ppm/ppm foi usado para calibração dos desvios químicos. Os picos cruzados foram atribuídos com base nos relatórios anteriores (CAPANEMA; BALAKSHIN; KADLA, 2004). A quantidade de diferentes sinais de unidades de lignina foi normalizada usando a Equação 1.

$$G + S = G_2 + S_{2,6}/2 = 100Ar \quad \text{Equação 1}$$

Esta suposição implica que a condensação (substituição) nas posições de G_2 e $S_{2,6}$ da lignina é insignificante.

2.6 Propriedades estruturais

As estruturas cristalinas da EC foram investigadas por difratometria de raios X (DRX) de pó no equipamento XPert Pro MPD, da PANalytical, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$, operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram coletados em um modo contínuo dentro de uma faixa de valor 2θ de 5° a 60° por configuração de varredura $\theta/2\theta$. As

análises de DRX foram realizadas com a ajuda da infraestrutura RawMatters Research (RAMI) da Escola de Engenharia Química da Aalto University (Espoo-Finlândia). A distância interplanar (d_{002}) dos nanocristalitos de carbono foi calculada a partir do pico (002) usando a equação de Bragg (Equação 2).

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad \text{Equação 2}$$

Onde λ é o comprimento de onda (nm) e θ é o ângulo de Bragg do pico (002).

A fórmula de Scherrer foi usada para calcular a altura do cristalito (L_c) e a largura do cristalito (L_a) nas equações 3 e 4, respectivamente.

$$L_c = (K\lambda) / (\text{FWHM}_{002} \cos \theta_{002}) \quad \text{Equação 3}$$

$$L_a = (K\lambda) / (\text{FWHM}_{100} \cos \theta_{100}) \quad \text{Equação 4}$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios X usado, $K = 0,91$ para L_c e $K = 1,84$ para L_a . A largura total na metade do máximo (FWHM) dos picos correspondentes em radianos e θ_{002} e θ_{100} são os ângulos de dispersão correspondentes.

A nanoestrutura dos materiais de carbono foi adicionalmente analisada com um Renishaw inVia™ Confocal Raman Microscope, localizada no departamento de RawMatters Research (RAMI) da escola de engenharia química da universidade de Aalto (Espoo-Finlândia), usando um laser a 532 nm. Antes da análise, o instrumento foi calibrado com uma amostra de referência de silicone. Os espectros Raman foram adquiridos usando uma lente objetiva de 20x e um tempo de exposição a laser de 30 s. Os espectros foram coletados entre 800 e 2000 cm^{-1} . Com a potência máxima do laser, notamos danos severos na superfície e mudanças nanoestruturais significativas causadas pelo superaquecimento da amostra. Então foi realizado um ajuste na potência do laser para 30 mW da potência máxima de saída de 40 mW para minimizar o superaquecimento induzido pelo laser conforme recomendado por Beyssac *et al.* (2004). Cinco espectros foram retirados de cada amostra em locais diferentes. Os espectros foram suavizados e o background corrigido usando o software Renishaw WiRE 5.3.

2.7 Propriedades texturais

A caracterização morfológica da EC foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo Zeiss Sigma VP, localizado no centro de nanomicroscopia da universidade de Aalto (Espoo-Finlândia), com tensão de aceleração aplicada de 5 kV. As amostras foram revestidas com ouro para garantir a condutividade elétrica (corrente de 20 mA com tempo de revestimento de 90 s). Para determinar o diâmetro dos macroporos, cerca de 100

poros nas micrografias MEV de cada espécime foram analisados pelo software ImageJ. O diâmetro médio dos macroporos (d_w) foi calculado de acordo com a Equação 5, onde n_i e d_i representam o número e o diâmetro dos poros, respectivamente.

$$d_w = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2}{\sum_{i=1}^N n_i d_i} \quad \text{Equação 5}$$

Como as EC preparadas podem ser moldadas, sua densidade aparente (ρ_b) foi calculada a partir do peso e do volume. A porosidade (P) das espumas de carbono foi calculada usando a Equação (6).

$$P (\%) = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t}\right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Um picnômetro de hélio da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, foi utilizado para medir as densidades reais (ρ_t) das amostras.

As áreas superficiais específicas de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e a distribuição do tamanho dos poros foram avaliadas por meio de nanometria de adsorção de nitrogênio usando um analisador TriStar II 3020 da marca Micrometrics, do departamento de RawMatters Research (RAMI) da escola de engenharia química da universidade de Aalto (Espoo-Finlândia),

2.8 Comportamento eletroquímico

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Autolab modelo PGSTAT 30 (Eco Chemie, Holanda), localizado no laboratório de Materiais Nanoestruturados e Química Ambiental (FINEP 1) da UFSCar (Sorocaba-SP), controlado pelo software NOVA 1.11.1, utilizando uma célula de três eletrodos com 10 mL de eletrólito suporte de 0,1 mol.L⁻¹ KCl. A folha de platina (1,0 cm²) e Ag/AgCl (3 mol.L⁻¹ KCl) foram usados como contra-eletródo e eletródo de referência, respectivamente, enquanto o eletródo de trabalho foi o produzido a partir da EC. As medidas de Voltametria Cíclica (VC) para o mapeamento do comportamento eletroquímico foram realizadas de -0,4 V a 0,8 V vs Ag/AgCl, com uma taxa de varredura de 50 mV.s⁻¹. Medições de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas na faixa de frequência de 1x10⁵ Hz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV, na presença de 5x10⁻³ mol.L⁻¹ Fe(CN)₆^{-3/-4} e 0,1 mol .L⁻¹ KCl.

2.8.1 Detecção eletroquímica de hidroquinona

A viabilidade prática do sensor FLSol foi testada, como prova de conceito, para detecção de hidroquinona (HQ) na amostra de pomada farmacêutica. HQ é comumente aplicado na

indústria farmacêutica, tinturas, cosméticos, antioxidantes e pesticidas (ABUGAZLEH; ROUGEAU; ALI, 2020; MACIEL *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2020). No entanto, tem efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente. Em alta concentração, a HQ pode causar zumbido, dor de cabeça, náuseas, danos aos rins, além da possibilidade de doenças cancerígenas, como leucemia (ABUGAZLEH; ROUGEAU; ALI, 2020) . E a amostra FLSol foi escolhida devido aos excelentes resultados de comportamento eletroquímico.

A detecção de HQ foi realizada por medidas de Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) em condições otimizadas (step = 0,009 V, amplitude de modulação = 0,08 V, tempo de modulação = 0,08 s e tempo de intervalo = 0,5 s), no laboratório de Materiais Nanoestruturados e Química Ambiental (FINEP 1) da UFSCar (Sorocaba-SP). Os experimentos foram conduzidos em tampão fosfato-salino (PBS), pH 6,0 a 25°C. A concentração de HQ foi utilizada na faixa de 0,1 mmol.L⁻¹ a 1,4 mmol.L⁻¹. Além disso, os efeitos de interferentes foram estudados com a adição individual de catecol, paraquat, cloreto de sódio, ácido ascórbico, carbonato de cálcio, ácido úrico. Essas espécies foram escolhidas por serem interferentes comuns em amostras farmacêuticas e/ou ambientais. O estudo de pH foi investigado para analisar o comportamento do analito (HQ) em uma concentração de 0,5 mM, foi utilizada a técnica eletroquímica DPV nas seguintes condições: passo: 0,01 V, tempo de modulação: 0,05 s, amplitude de modulação: 0,1 V e tempo de intervalo: 0,3 s. O estudo foi realizado em uma faixa de pH de 3,0 - 8,0 em tampão PBS 0,1 mol.L⁻¹.

A preparação da amostra cosmética (amostra real) foi realizada a partir de uma pomada HQ com concentração igual a 40 mg.g⁻¹. Para análise, pesou-se uma massa de 1,375 g da pomada em 5,0 mL de uma mistura de metanol/água (70:30 m/m), obtendo-se uma concentração final de 1 mol.L⁻¹ de HQ. Em seguida, a solução foi centrifugada a 14.000 rpm por 20 min. O sobrenadante foi coletado e utilizado como solução estoque para as medidas eletroquímicas.

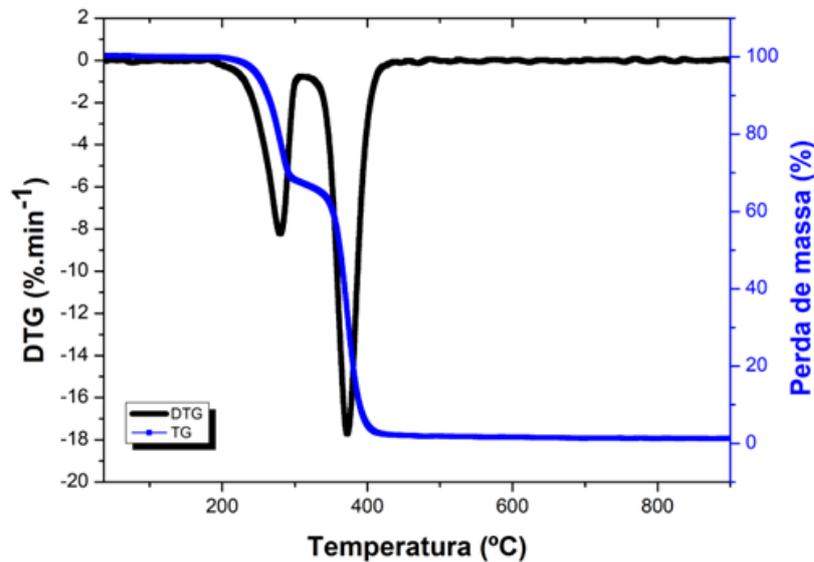
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Propriedade térmica

A degradação do molde de sacrifício (PU) em atmosfera de hélio apresentou uma rápida diminuição de massa devido a sua pirólise a 200-420°C, e resíduo carbonáceo acima de 900°C de 1,22%, revelando a possibilidade de síntese in situ de EC através de moldes de PU (Figura 2). Conforme nosso trabalho anterior (RODRIGUES *et al.*, 2023), as resinas LFF apresentaram uma lenta diminuição de massa em uma ampla faixa de temperatura de 30-550°C, o que foi atribuído às reações pós-cura da resina fenólica (remoção de grupos terminais e outras reações

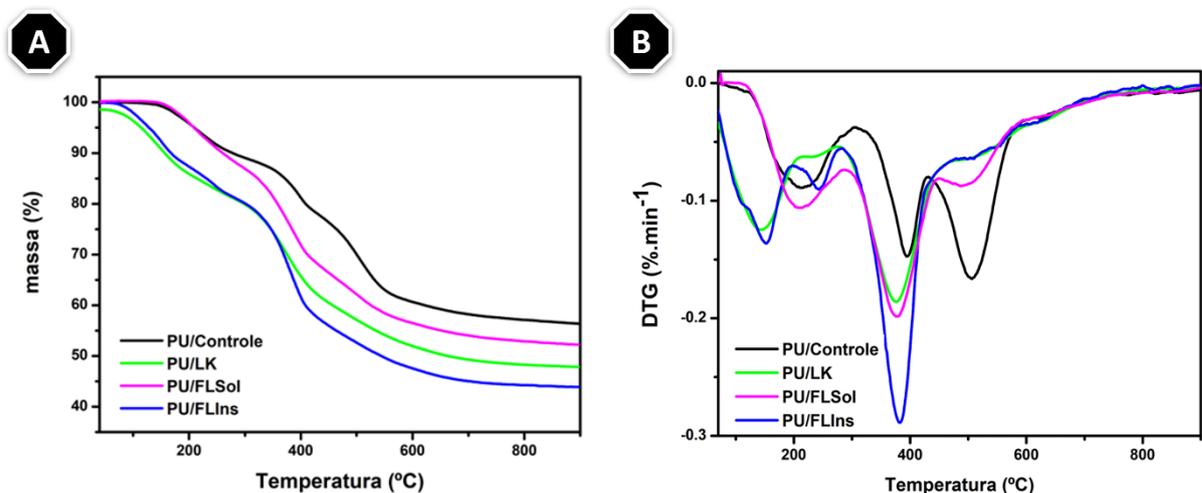
de reticulação ou condensação) e, em seguida, a quebra de ligações de metileno e da rede de anéis aromáticos da resina LFF (JIANFEI *et al.*, 2020; QU *et al.*, 2017). A amostra PU/LFF foi preparada impregnando o molde de PU com LFF, e sua curva TG (Figura 3A) apresentou uma diminuição de massa na faixa de temperatura de 180-520°C, demonstrando que a pirólise completa do PU, assim como a decomposição parcial da resina LFF, resultou na formação da EC.

Figura 2. Curva TG e primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) do molde de sacrifício de PU.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 3. (A) Curvas TG e (B) primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) do PU/LFF: Controle, LK, FLSol e FLIns.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os principais dados obtidos das curvas TG e DTG foram apresentados na Tabela 2: temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) - obtida pelo ponto em que houve perda de 5% da massa da amostra, temperatura de taxa máxima de degradação (T_{\max}) - determinada pela primeira derivada das curvas TG (DTG), temperatura final (T_f) - determinada pelas curvas TG quando a % de perda de massa se torna constante, faixa de temperatura de decomposição (ΔT) e resíduo carbonáceo até 900°C ($R_{900^\circ\text{C}}$) - determinada por curvas TG e DTG.

Tabela 2. Dados resultantes da análise termogravimétrica de PU/LFF.

PU/LFF	$T_{5\%}$ (°C)	T_{\max} (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	$R_{900^\circ\text{C}}$ (%)
PU/Controle	208	506	804	596	60
PU/LK	137	145	744	607	47
PU/FLSol	206	377	799	596	54
PU/FLIns	127	380	722	595	44

Fonte: Elaborado pela autora.

As temperaturas iniciais de degradação para o PU/Controle e PU/FLSol, 208 e 206°C (Tabela 2), respectivamente, foram muito semelhantes, e superiores quando comparadas às demais composições. As temperaturas mais baixas encontradas nas amostras PU/LK e PU/FLIns, 137 e 127°C (Tabela 2), respectivamente, foram atribuídas à desidratação da água quimicamente ligada e dos grupos hidroxila na lignina (MOUSTAQIM *et al.*, 2018). A curva TG também revelou um deslocamento da T_f para temperaturas mais baixas, quando comparadas às amostras de PU/Controle e PU/FLSol e as demais. Os valores de 804°C (PU/Controle), 799°C (PU/FLSol), 744°C (PU/LK) e 722°C (PU/FLIns), mostram que a fração de lignina utilizada influenciou na diminuição da temperatura de degradação do material, onde a massa molar da fração de lignina foi inversamente proporcional à temperatura de degradação térmica, com variação de 82°C entre a amostra Controle e FLIns. Tal evento pode estar ligado ao fato de que os contaminantes (Na e S) e particulados presentes na FLIns afetaram o processo de nucleação celular na carbonização dos PU/FLIns, fazendo com que o EC derivado dessa fração se degradasse precocemente.

A Figura 3B apresentou as curvas DTG das amostras PU/LFF. A partir das curvas foi possível observar os estágios de degradação, dentro da faixa de estudo de 40 a 900°C. A primeira etapa mostrou variação de temperatura entre as amostras (145-210°C) que podem ser atribuídas à decomposição das ligações de uretano para produzir isocianato e seus derivados (RAO *et al.*, 2020). A segunda perda de massa, na faixa de temperatura de 300-450°C, foi atribuída principalmente à decomposição do esqueleto de poliéter derivado do molde de sacrifício (SINGH; JAIN, 2019). Esta etapa também foi caracterizada pela degradação de

produtos voláteis (álcoois, fenólicos, aldeídos e ácidos) derivados da lignina (VANNARATH; THALLA, 2021). Foi observado um terceiro estágio com picos de 493°C para PU/FLSol e 506°C para PU/Controle devido à geração simultânea de voláteis condensáveis e carvão sólido (BASSILAKIS; CARANGELO; WÓJTOWICZ, 2001). A T_{max} foi observada entre 300 e 600°C que correspondeu à pirólise do PU/LFF, com valores de pico entre 377 e 396°C (Tabela 2) para todas as amostras, a diminuição de massa foi atribuída à quebra de ligações éter e ligações C-C conectadas nas unidades de fenilpropano. O valor de T_{max} de 506°C (Tabela 2) para o PU/Controle era esperado por ser composto por um único material com alta estabilidade térmica. Resumidamente, a espuma foi gradualmente carbonizada com o aumento da temperatura de 600 a 900°C, sendo as EC formadas quando o substrato é aquecido por tempo suficiente em alta temperatura (YAN *et al.*, 2021).

As análises foram realizadas a uma temperatura limite de 900°C, temperatura na qual pode ser seguramente assumido que o oxigênio elementar e o hidrogênio foram liberados na forma de compostos voláteis, resultando em aproximadamente 90% de teor de C (MOUSTAQIM *et al.*, 2018). Durante a carbonização, EC reduz para tamanhos menores devido à perda de massa e condensação ao carbono (QU *et al.*, 2022). Com relação ao percentual de resíduo carbonáceo até 900°C ($R_{900^{\circ}C}$), a amostra PU/Controle apresentou 60% de resíduo material, o maior percentual entre as amostras estudadas. Entre as composições com frações de lignina, o percentual de rendimento mássico remanescente foi de 54, 47 e 44% para as amostras PU/FLSol, PU/LK e PU/FLIns, respectivamente. Isso confirma que a adição de diferentes frações de lignina leva a uma diminuição na porcentagem de material residual. A diminuição do resíduo carbonáceo na EC derivada das frações de lignina ocorreu muito provavelmente devido à quebra das ligações éter e C-C conectadas nas unidades de fenilpropano, e a geração simultânea de voláteis condensáveis e carvão sólido (YAN *et al.*, 2021).

3.1.1 Caracterização estrutural complementar – Frações de lignina

Os grupos hidroxila fenólicos com posições C3 e/ou C5 não substituídas, além de massa molar relativamente baixa e estreita, têm sido relatados como propriedades desejáveis da lignina para a síntese eficiente da resina LFF (MANSOURI; SALVADÓ, 2006; YANG *et al.*, 2015). Em contraste, também foi levantada a hipótese de que a lignina de madeira dura, consistindo em uma “menor quantidade de sítios reativos”, ainda poderia ser alvo de um substituto de fenol em resinas de FF, devido a fatores como ramificação molecular e conformidade, disponibilidade estérica, massa molar, e sua distribuição (LOURENÇON *et al.*, 2020).

No capítulo anterior foi realizada uma varredura das características intrínsecas das frações de lignina, bem como da resina LFF, empregada no presente estudo. No entanto, no decorrer da discussão, observou-se que uma análise de 2D HSQC de RMN complementar às discussões subsequentes. A fim de fornecer uma correlação de estrutura-propriedade, a quantidade de sítios C3/C5 livres juntamente com outras alterações estruturais nas frações de lignina foram avaliadas e, relativamente comparadas e correlacionadas com as propriedades das EC. Os sinais nos espectros HSQC foram atribuídos com base em relatos anteriores da literatura (CAPANEMA; BALAKSHIN; KADLA, 2004). A Figura 4 relata as principais diferenças estruturais presentes nas frações de lignina avaliadas por HSQC.

Figura 4. (A) Estrutura química representativa das principais subunidades presentes nas frações de LK. (B) Tabela da quantificação de unidades S/G e porções β -O-4 (por 100 Ar) em frações de LK pelo método 2D HSQC de RMN.

A

G-unit S-unit β -O-4/ α -OH (1)

B

	Subunidade	Faixa de integração ($^{13}\text{C}/^1\text{H}$)	LK	FLIns	FLSol
1	H ₂ em G	109,0-113,9/6,3-7,6	-	-	-
	H _{2,6} em S	99,5-109,0/5,6-7,6	-	-	-
	S/G	-	1,86	1,95	1,64
2	H α em β -O-4/ α -OH (1)	73,7-69,7/5,3-4,7	3,7	1,8	7,9

Fonte: Elaborado pela autora.

A relação S/G das diferentes frações de lignina varia na faixa de 1,64-1,86 (linha 1). Uma correlação positiva foi encontrada entre um maior rendimento de carbono e a maior quantidade de unidades do tipo S (menor razão S/G) na fração FLSol (Tabela 2 e Figura 4). Uma correlação pode ser hipotetizada considerando um melhor grau de reticulação/polimerização nas resinas LFF durante sua cura na espuma de PU e a estabilidade térmica do EC final. Isso está de acordo com os estudos de Lourençon *et al.* (2020), que sugeriram que lignina com unidades S aumentadas, por exemplo, derivadas de espécies de madeira dura, podem ter um bom desempenho na preparação de resinas LFF considerando os

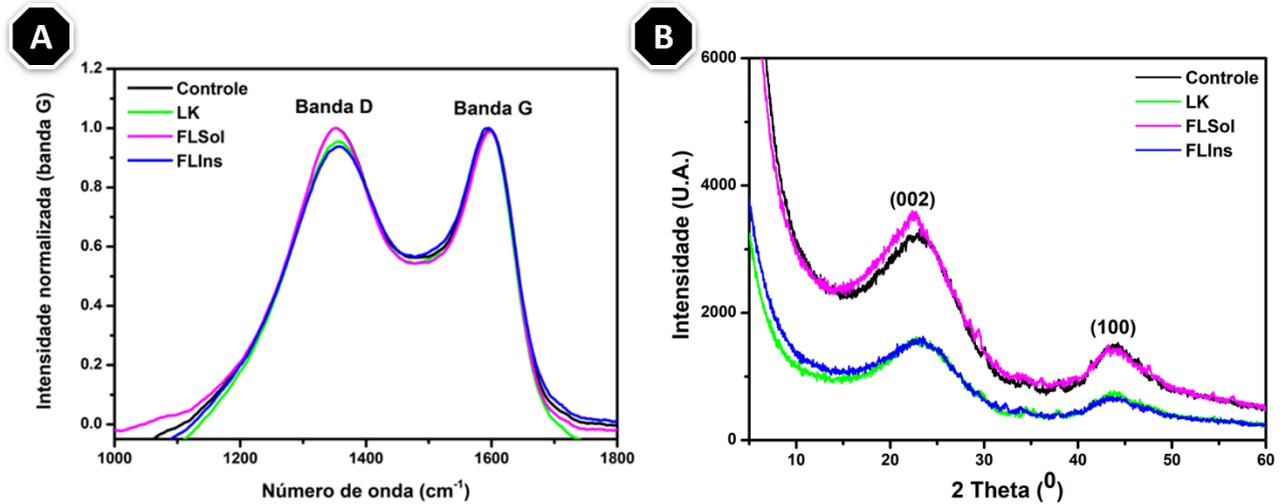
efeitos de massa molar e impedimento estérico, mais do que apenas a quantidade de unidades G/S.

Além disso, um efeito do teor de β -O-4/ α -OH não pode ser negligenciado. A quantidade de β -O-4/ α -OH na fração FLSol foi de 7,9 a cada 100 Ar, o que é 4,4 e 2,1 vezes maior do que nas frações FLIns e LK, respectivamente. Mais uma vez, isso pode estar relacionado a efeitos de impedimento estérico que podem facilitar a reticulação durante a cura EC.

3.2 Evolução nanoestrutural

O desenvolvimento gradual da nanoestrutura de carbono nas EC foi estudado usando espectroscopia Raman e DRX, Figura 5. Como a espectroscopia Raman é particularmente sensível a estruturas de carbono sp^2 e suas características são medidas em escala nanométrica, tornou-se uma técnica amplamente utilizada para avaliar o desenvolvimento de microestruturas em materiais à base de carbono (GUIZANI *et al.*, 2017; SMITH *et al.*, 2016). Os espectros Raman das espumas de carbono controle, LK, FLSol e FLIns foram mostrados na Figura 5A. As bandas D e G, características típicas de materiais carbonáceos, foram identificadas no espectro das amostras, centradas em aproximadamente $1320-1360\text{ cm}^{-1}$ e $1580-1600\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Em geral, a banda D está associada a desordem e defeitos presentes na estrutura sp^2 do carbono grafítico, ou seja, defeitos pontuais como vacâncias e átomos dopantes. Por outro lado, a banda G está relacionada à vibração no plano de estruturas de carbono com hibridização sp^2 , característica de regiões altamente ordenadas de cristais de grafite (SMITH *et al.*, 2016). Assim, tanto a banda D quanto a banda G indicaram a presença de nanocristalitos de carbono com nanoestrutura sp^2 -turbostática com pequenos cristais e ordenação aleatória, principalmente devido à natureza não grafitável da lignina e à alta temperatura de carbonização (UDAYAKUMAR *et al.*, 2021).

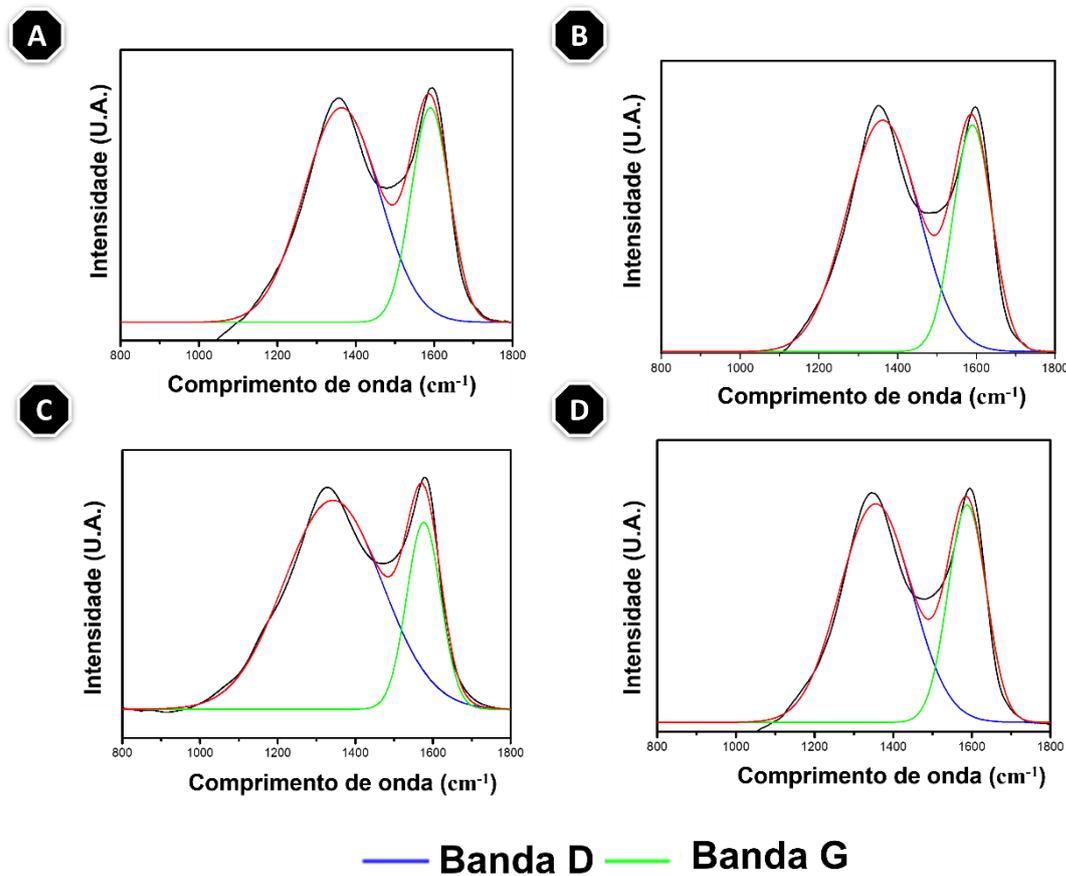
Figura 5. (A) Espectro Raman e (B) Análise de difração de raios X para as EC sintetizadas com diferentes frações de lignina: LK, FLSol e FLIns.



Fonte: Elaborado pela autora.

A razão de intensidade da banda D e da banda G, que foi representada como razão " I_D/I_G ", é amplamente utilizada como parâmetro de carbonização, refletindo as quantidades de defeitos de superfície/borda de folhas de carbono (ROIS *et al.*, 2021). Em geral, o menor valor de I_D/I_G indica uma estrutura gráfitica relativamente melhor com menos regiões defeituosas (ZHANG *et al.*, 2017). A deconvolução dos picos usando funções de ajuste Lorentziana foi realizada para isolar as contribuições individuais (MALLET-LADEIRA *et al.*, 2014) e a proporção de intensidades de pico foi determinada com base na altura das amplitudes dos picos deconvoluídos (Figura 6).

Figura 6. Deconvolução dos espectros Raman baseada na função de ajuste de Lorentz para EC produzidas a partir das amostras (A) Controle, (B) LK, (C) FLIns e (D) FLSol.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Tabela 3 mostrou que a razão I_D/I_G aumentou para as EC produzidas com as frações LK e FLIns, indicando um aumento na proporção de estruturas de anéis aromáticos condensados defeituosos. A diminuição na razão I_D/I_G para as amostras controle e FLSol foi diretamente relacionada ao aumento na ordem local (ROIS *et al.*, 2021; SETO *et al.*, 2021). A faixa I_D/I_G entre 0,97-0,99 foi relacionada à aromatização da estrutura da lignina, por meio da condensação de anéis aromáticos menores em estruturas aromáticas maiores como resultado do tratamento em alta temperatura (ROIS *et al.*, 2021). O mesmo pode ser observado para as razões FWHM das bandas D e G das amostras, que indicaram maior grau de ordem com decréscimo dos valores (ESCRIBANO *et al.*, 2001).

Tabela 3. Dados calculados usando espectros Raman e os difratogramas de DRX.

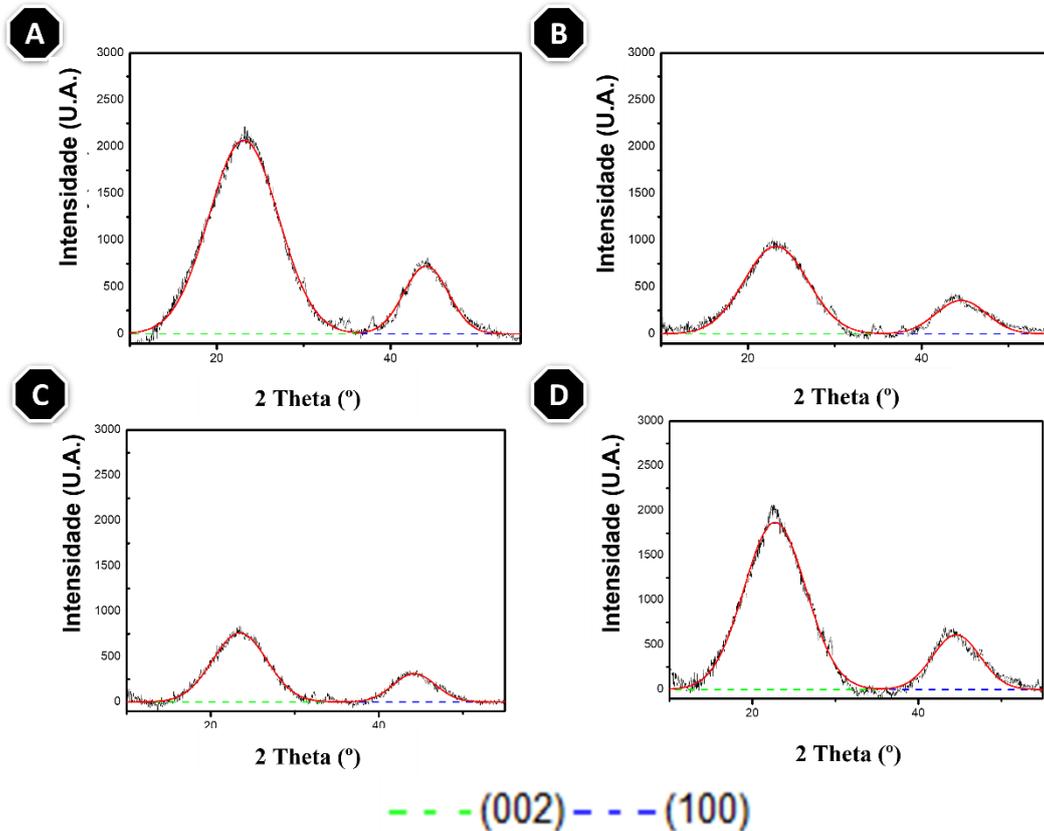
Amostras	Dados Raman		Dados DRX						
	I_D/I_G	$\frac{FWHM_D}{FWHM_G}$	2θ (002) (°)	d_{002} (nm)	B_{002} (°)	L_c (nm)	2θ (100) (°)	B_{100} (°)	L_a (nm)
Controle	0,96	1,84	23,46	0,37	7,61	1,08	44,10	6,03	2,75
LK	0,99	2,00	22,73	0,39	8,74	0,93	44,56	6,86	2,52
FLSol	0,97	1,87	23,22	0,38	8,64	0,95	44,22	5,93	3,03
FLIns	0,99	2,88	22,97	0,39	9,43	0,84	44,57	6,75	2,52

Fonte: Elaborado pela autora.

A difração de raios X (DRX) é uma técnica complementar à espectroscopia Raman que permite analisar a estrutura cristalina de um material. Dois picos largos na difração 2θ , em torno de $22,9^\circ$ e $43,9^\circ$, foram detectados para todas as amostras (Figura 5B). As reflexões dos planos cristalográficos de Miller (002) e (100) foram atribuídos à carbono grafítico e planos da rede de grafite, respectivamente. Esses resultados implicam que todas as partículas de carbono tinham estruturas porosas amorfas e foram parcialmente grafitizadas por meio do processo de carbonização simples, embora a grafitização completa exija temperaturas muito mais altas ($2600\text{--}3300^\circ\text{C}$) (CAO *et al.*, 2021). Foi possível observar a diminuição da intensidade desses picos nas amostras LK e FLIns, o que indica um baixo grau de grafitização do carbono.

Os espaços entre camadas de duas folhas de carbono adjacentes (d_{002}) e o tamanho do domínio coerente ao longo do eixo a e do eixo c (L_a e L_c) foram calculados por deconvolução das curvas do difratograma de raios-X (Figura 7), usando a lei de Bragg e a fórmula de Scherrer, respectivamente (Tabela 3). Observou-se que as EC eram compostas principalmente de carbono amorfo com tamanhos de cristal pequenos (L_c de 0,84-1,08 nm e L_a de 2,53-3,03 nm) e alto espaçamento entre as camadas (0,37 -0,39 nm). Os valores de d_{002} , calculados pela equação de Bragg, diminuíram de 0,39 para 0,38 nm quando se empregou a fração FLSol como fonte de carbono. Isso sugere maior grau de ordenação na nanoestrutura e que o empilhamento das camadas na EC preparada a partir do FLSol tornou-se mais ordenado. No entanto, os valores de d_{002} de todas as amostras de EC foram maiores que 0,37 nm, indicando que a estrutura da amostra de EC é principalmente de natureza turboestrática, apesar de ser parcialmente grafitizada (UDAYAKUMAR *et al.*, 2021; YAN *et al.*, 2021).

Figura 7. Deconvolução dos difratogramas DRX para espumas de carbono produzidas a partir das amostras (A) Controle, (B) LK, (C) FLIns e (D) FLSol.



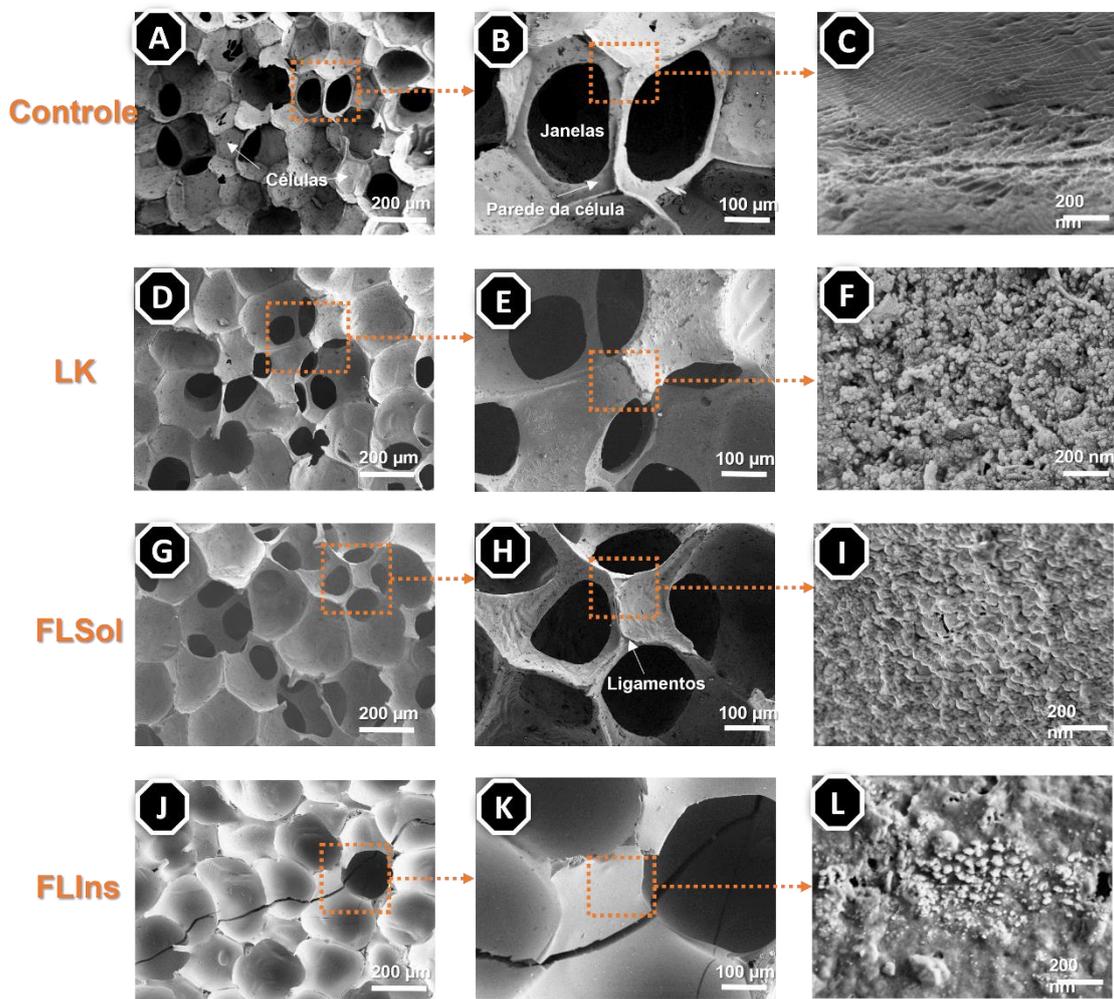
Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de L_a e L_c calculados pela fórmula de Scherrer aumentaram constantemente com o emprego do FLSol, demonstrando que a espessura da estrutura empilhada aumenta e a estrutura amorfa nesta EC torna-se ordenada ao longo do eixo c e do eixo a . A estrutura amorfa do carbono é comumente encontrada no carbono derivado da lignina devido à heterogeneidade da lignina (SAGUES *et al.*, 2019). No entanto, a melhor homogeneidade da FLSol (RODRIGUES *et al.*, 2023) gerou uma diminuição das regiões defeituosas na estrutura da EC devido à maior linearidade de sua cadeia. Destaca-se também o aumento de L_a para a amostra LFSol, o que indica uma reorganização dos cristalitos no plano, relacionado às interações causadas na LFF pelo maior teor de OH fenólico nesta resina (RODRIGUES *et al.*, 2023). Ou seja, o aumento na cristalinidade foi diretamente proporcional ao aumento no tamanho de L_a e inversamente proporcional à razão de I_D/I_G e $FWHM_D/FWHM_G$. Esses resultados indicam que a desordem estrutural diminui à medida que o fenol é substituído por FLSol na síntese das resinas precursoras de carbono, devido ao aumento do grau relativo de grafitação das estruturas de carbono nessas espumas (UDAYAKUMAR *et al.*, 2021).

3.3 Análise textural

As micrografias de MEV da seção transversal da EC produzida com diferentes frações de lignina foram mostradas na Figura 8. As micrografias mostraram que as EC tinham macroporos (células) cercados por paredes de carbono (ligamentos) e a maioria das células eram conectadas por orifícios (janelas) formadas na parede de carbono (YAN *et al.*, 2021). Mostrando que os vazios deixados pelo molde de sacrifício (PU) criaram a estrutura celular da EC, característica de células integrais polifacetadas ou esféricas (INAGAKI; QIU; GUO, 2015).

Figura 8. Micrografias de MEV da seção transversal das diferentes espumas de carbono.



Fonte: Elaborado pela autora.

A utilização de um molde permitiu o maior controle sobre a estrutura macroporosa do material, possibilitando a obtenção de janelas com dimensões equivalentes e células uniformemente distribuídas sobre a superfície da EC (Figura 8A, D, G e J). Para determinar o diâmetro dos macroporos, cerca de 100 poros nas micrografias MEV de cada espécime foram analisados pelo software ImageJ. Após uma avaliação sistemática do tamanho dos poros na

faixa dos macroporos, as EC exibiram uma superfície porosa com ligamentos estreitos e diâmetro médio dos macroporos em torno de 280-420 μm (Tabela 4), com porosidade média de 68 a 80%, indicando que é um material absorvente promissor. No entanto, as micrografias de MEV da amostra FLIns mostraram claramente a presença de rachaduras nas paredes celulares, menos janelas e um aumento no diâmetro médio dos macroporos (Tabela 4). Tal evento pode estar ligado ao fato de que os contaminantes (Na e S) e particulados presentes na FLIns afetaram o processo de nucleação celular na preparação da EC. A existência de contaminantes e particulados na FLIns foi amplamente discutida no capítulo anterior. Assim, a resina derivada da FLIns impregnou heterogeneamente no molde de sacrifício e em regiões com excesso dessas impurezas, regiões quebradiças foram formadas. Ao carbonizar, gerou-se uma região de instabilidade, fazendo com que os poros tenham um aspecto mais dilatado, podendo ser a junção de dois ou mais poros, além da presença de trincas.

Na escala nanométrica (200 nm) foi possível observar diferenças intimamente relacionadas ao conteúdo da fração de lignina empregada na matriz das resinas LFF (Figura 8C, F, I e L). A forma celular da EC derivada da FLIns (Figura 8L) tornou-se mais heterogênea e menos regular, juntamente com a formação extra de células grandes. A utilização da fração FLIns levou a uma resina menos homogênea, com presença de partículas, devido à baixa solubilidade da FLIns no solvente etanol, utilizado na preparação de resinas. Assim, houve uma alteração na morfologia celular intimamente relacionada com a presença de compostos inorgânicos (Na e S) e particulados que não foram dissolvidos durante a síntese da resina LFF derivada da FLIns, corroborando com os resultados encontrados para os macroporos (RODRIGUES, S *et al.*, 2023).

Tabela 4. Resultados das análises texturais

Amostras	Densidade Verdadeira (g/cm^3)	Densidade aparente (g/cm^3)	Porosidade (%)	Macroporos (nm)	Diâmetro médio dos macroporos (nm)	Área superficial BET (m^2/g)	Volume médio de poros (cm^3/g)
Controle	1,54	0,31	80,03	372,55	7,62	69,30	0,017
LK	1,58	0,46	70,69	284,49	6,80	43,94	0,013
FLSol	1,47	0,35	75,62	351,82	8,36	62,96	0,020
FLIns	1,68	0,53	68,45	420,45	6,08	33,63	0,009

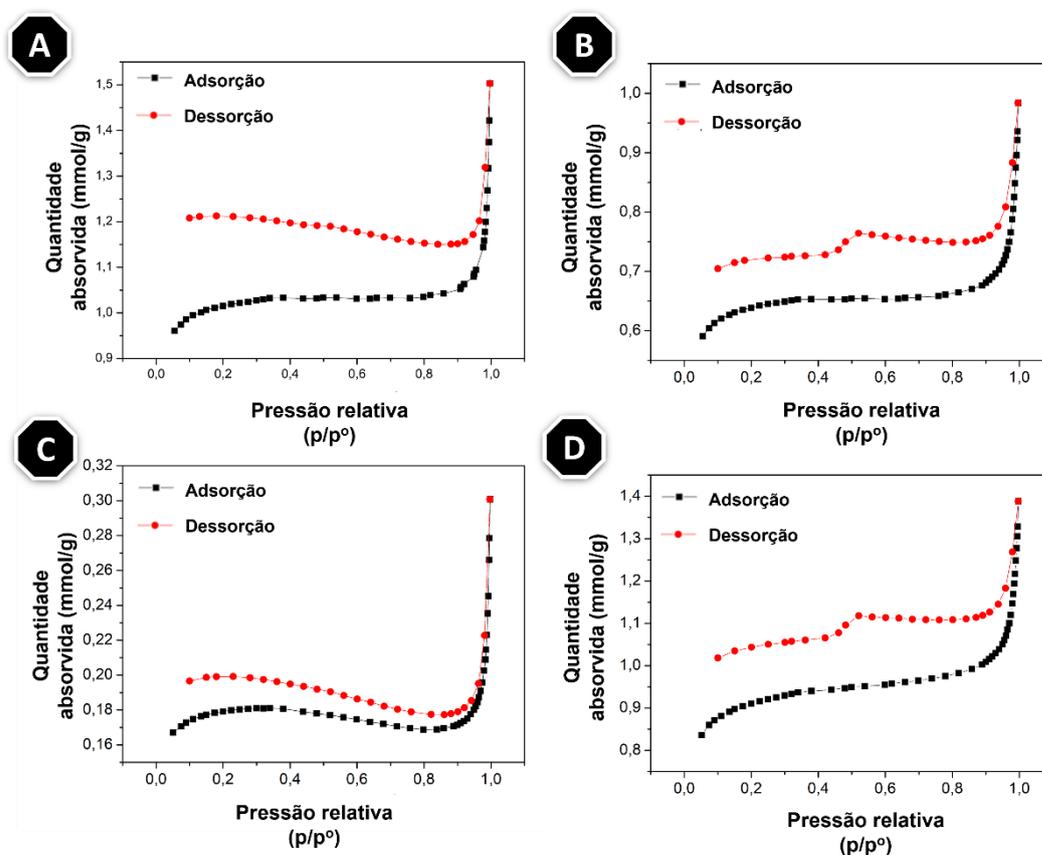
Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores da área superficial de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e volume total de poros (Tabela 4) foram analisados para verificar os nanoporos contidos nas EC. O fenômeno de histerese nas isotermas (Figura 9) na faixa de pressão $p/p^\circ = 0,05-1,0$ confirmou a presença

de material microporoso. A isoterma foi caracterizada como do tipo IV que é típica de amostras com poros na faixa de mesoporo a macroporo, onde a adsorção multicamada é possível, mas limitada ao tamanho dos poros do material (LAPHAM; LAPHAM, 2019). Todos os materiais exibiram poros de diâmetro médio entre 6,08 e 8,36 nm, indicando que as EC continham principalmente mesoporos (ou seja, <50 nm) (MCCUSKER, 2005), que desempenham um papel vital por serem dutos através dos quais o interior da EC pode ser acessado (VANNARATH; THALLA, 2021). No entanto, ultramicroporos podem estar presentes na EC, mas não acessíveis ao N₂. A área de superfície BET da amostra controle e da FLSol estava na faixa de 62,96 - 69,30 m².g⁻¹, que é maior do que a da EC preparada a partir de piche e carvão (< 50 m².g⁻¹ com a grande maioria sendo <10 m².g⁻¹) (CHUANG *et al.*, 2019). Além disso, observou-se que com o uso da FLSol a área superficial e o volume de poros aumentam consideravelmente quando comparada a FLIns e LK (Tabela 4). A diminuição da área superficial BET e do volume de poros nas espumas FLIns foi relacionada à quantidade de poros fechados, pois os poros abertos são uma cavidade ou canal que se comunica com a superfície da espuma, e os poros fechados estão dentro do material e não possuem comunicação com a superfície externa (PORTE; LEÃO; PORTE, 2011).

De acordo com os resultados das análises texturais, pode-se concluir que a alta área superficial específica foi atribuída à geração de micro e mesoporos dentro da estrutura da EC. Os microporos resultam da fuga de voláteis da decomposição térmica da espuma de PU e da resina LFF durante a carbonização, enquanto os mesoporos são causados pela estrutura porosa intrínseca da espuma de PU que serve como um molde de sacrifício. Além disso, foi possível observar que quanto menor o valor de M_w da fração empregada, maior a área superficial BET, a porosidade e o volume médio de poros. Esses resultados foram relacionados à maior homogeneidade e solubilidade apresentada pela resina FLSol (RODRIGUES, S *et al.*, 2023).

Figura 9. Curva de adsorção e dessorção de N₂ das amostras (A) Controle, (B) LK, (C) FLIns e (D) FLSol.

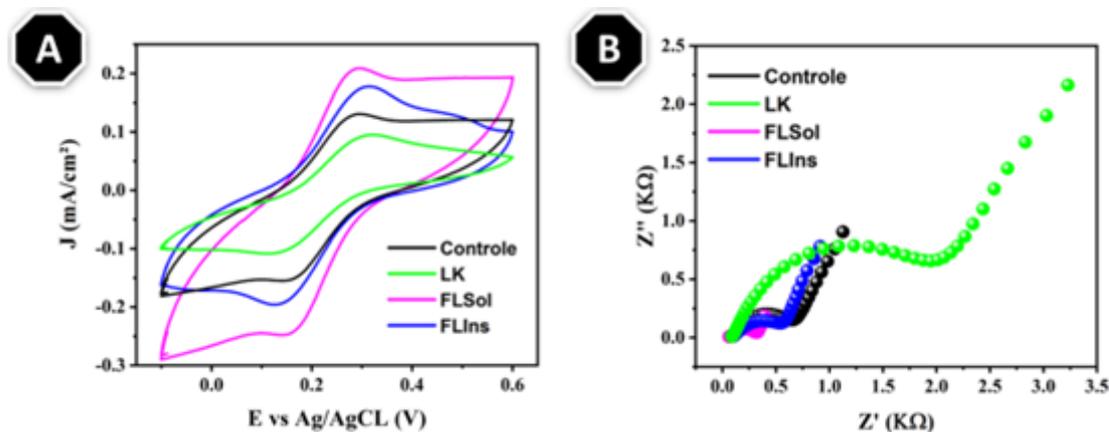


Fonte: Elaborado pela autora.

3.4 Comportamento eletroquímico

A partir da Figura 10A foi possível verificar as curvas de VC dos sensores obtidos por meio das EC, onde a FLSol apresentou maior densidade de corrente, $2,11 \times 10^{-4} \text{ mA.cm}^{-2}$, do que as amostras Controle, LK e FLIns, de $1,31 \times 10^{-4}$, $1,78 \times 10^{-4}$ e $9,51 \times 10^{-4} \text{ mA.cm}^{-2}$, respectivamente. Os picos de oxidação e redução mostraram potencial em aproximadamente 0,3 e 0,15 V, respectivamente, e foram atribuídos à sonda redox padrão de hexacianoferrato de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$. Os resultados obtidos no diagrama de *Nyquist* (Figura 10B) corroboram os resultados obtidos nas curvas de VC, onde a FLSol apresentou o menor valor de resistência à transferência de carga (RTC), 0,26 K Ω , e as amostras controle, LK e FLIns apresentaram valores iguais a 0,69, 0,56 e 2,3 K Ω , respectivamente.

Figura 10. Gráficos de VC (A) e diagrama de *Nyquist* (B) para o estudo de comparação do comportamento eletroquímico entre diferentes EC (Controle, FLSol, FLIns e LK).



Fonte: Elaborado pela autora.

Assim, os resultados indicaram um aumento significativo na taxa de transferência de elétrons no sensor produzido com FLSol. A partir dos resultados eletroquímicos, foi possível verificar que a FLSol é o sensor com melhor resposta eletroquímica, com boa condutividade elétrica, apresentando maior densidade de corrente e menor RTC. Este resultado foi atribuído a uma melhor acessibilidade aos poros da superfície e, conseqüentemente, uma morfologia irregular com sítios ativos que corroboram com a alta área eletroativa (CAMARGO *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2022). Essa conclusão foi fundamentada pelas análises texturais de micrografias MEV (Figura 8) e os resultados revelados por adsorção/dessorção de N₂ (Tabela 4). Por esta razão, o FLSol foi escolhido como sensor para experimentos eletroquímicos posteriores, pois se mostrou um sensor com alta transferência de elétrons devido a sua superfície altamente porosa.

3.5 Desempenho eletroanalítico para detecção de HQ

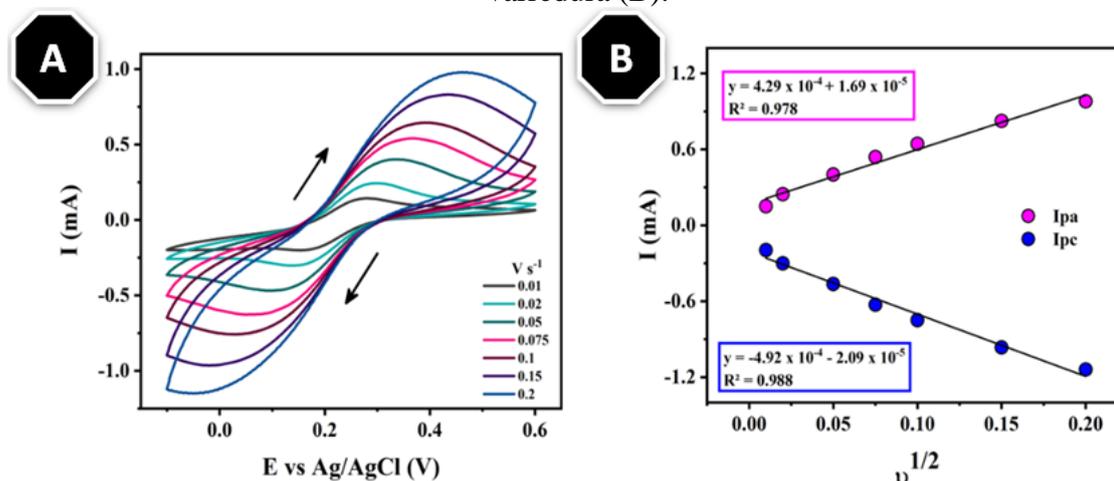
Como prova de conceito de potenciais aplicações, o comportamento eletroquímico da FLSol produzida neste estudo foram investigados por testes eletroquímicos. Medições eletroquímicas de VC e EIE foram empregadas para determinar alguns parâmetros como área eletroativa (A), RTC e constante de taxa de transferência de elétrons heterogêneos (k^0). Por meio da equação de *Randles-Sevcik* (Equação 7), foi possível determinar a área eletroativa do sensor produzida a partir do FLSol. A Figura 11A mostra o voltamograma e a Figura 11B mostra o gráfico da corrente de pico catódica/anódica versus taxa de varredura.

$$I_p = \pm (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad \text{Equação 7}$$

Onde I_p é a corrente de pico, n é o número de elétrons transferidos, A é a área eletroativa (cm^2), D o coeficiente de difusão de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ KCl ($7,6 \times 10^{-6}$

$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C a concentração de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) e v a taxa de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). A área eletroativa correspondente foi de $0,23 \text{ cm}^2$.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes valores de taxa de varredura para o sensor FLSol (A) e curvas de pico de corrente catódica/anódica versus taxa de varredura (B).



Fonte: Elaborado pela autora.

Foi possível concluir que a área eletroquimicamente ativa do sensor FLSol apresentou um aumento de 15% sobre sua área geométrica ($0,20 \text{ cm}^2$). Com o valor RTC obtido do diagrama de *Nyquist* (Figura 9B) para o sensor FLSol ($0,26 \text{ K}\Omega$) e a área eletroativa, foi possível determinar a taxa constante de transferência de elétrons (k^0) da Equação 8.

$$k^0 = \frac{RT}{F^2 A C R_{TC}} \quad \text{Equação 8}$$

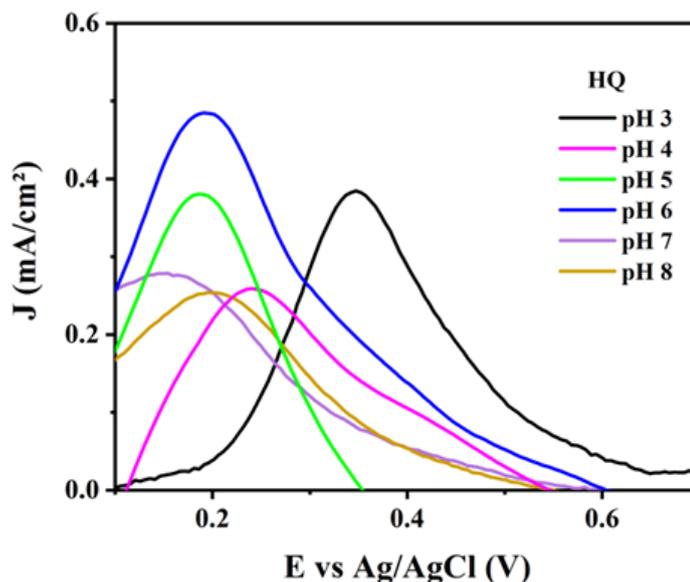
Onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T a temperatura termodinâmica (298 K), F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), A é a área do eletrodo e C é a concentração de espécies eletroativas ($5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$). O valor de k^0 obtido para o sensor FLSol foi igual a $8,91 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, quanto maior o valor de k^0 maior a atividade eletroquímica. Este resultado mostra, por exemplo, que o k^0 obtido neste trabalho é maior em comparação com alguns resultados encontrados na literatura (DE LIMA *et al.*, 2021; MACIEL *et al.*, 2022; YOON *et al.*, 2010).

3.5.1 Efeito do pH

A influência do pH foi investigada por medições de DPV usando HQ na concentração de $0,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS com uma faixa de pH de 3,0 a 8,0. É relatado na literatura que HQ possui pKa igual a 9,85 (PROMSUWAN *et al.*, 2021), a partir desta informação podemos observar que esta molécula apresentou uma alteração no potencial de pico de oxidação quando em contato com o sensor FLSol, permitindo que a desprotonação ocorresse em meio

alcalino. A Figura 12 mostrou o comportamento da HQ na faixa de pH. O pH 6,0 foi escolhido como condição experimental ideal, apresentando notável melhora em seu valor máximo de corrente (mA), ao contrário dos outros pH, onde a transferência de elétrons foram possivelmente prejudicadas, reduzindo a eficiência da reação (ABUGAZLEH; ROUGEAU; ALI, 2020; XIN *et al.*, 2020; ZHOU *et al.*, 2020).

Figura 12. Perfil DPV para HQ 0,5 mM em solução PBS 0,1 M com faixa de pH de 3,0 a 8,0, usando o sensor FLSol.



Fonte: Elaborado pela autora.

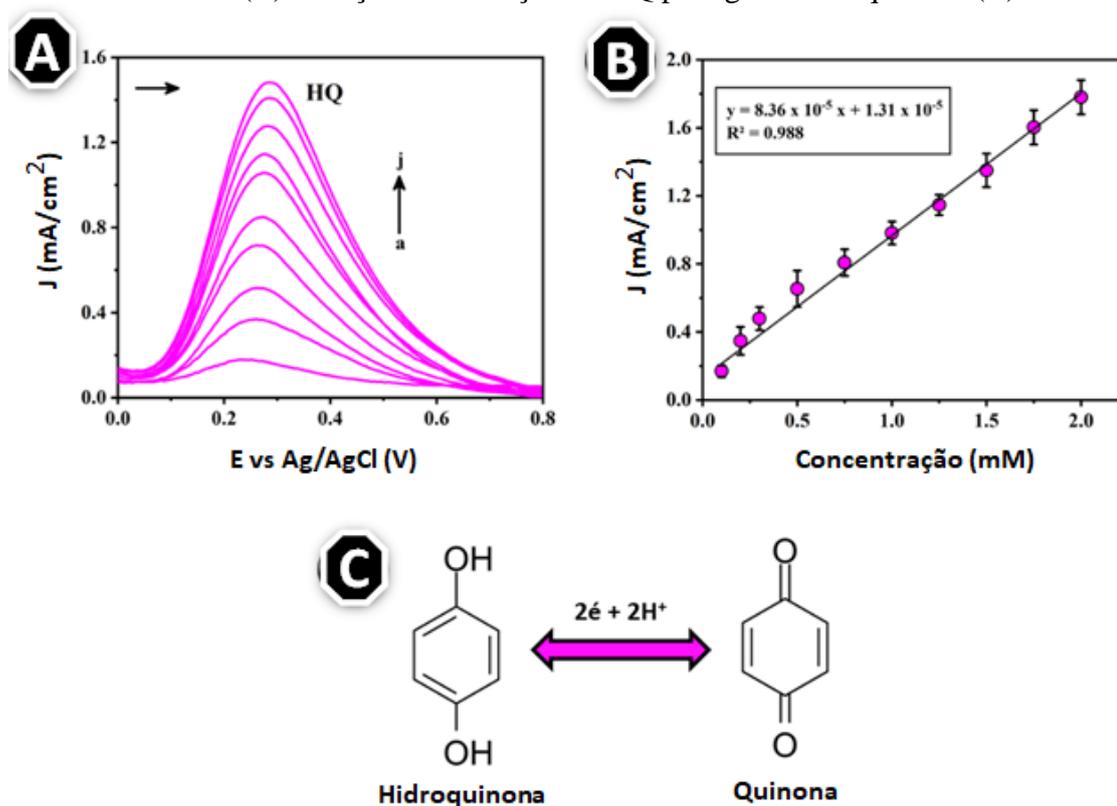
3.5.2 Detecção eletroquímica de HQ

A curva analítica para detecção de HQ com o sensor FLSol foi realizada por medidas de DPV em triplicata ($n=3$), variando de $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ a $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$, conforme Figura 13A. A curva analítica apresentada na Figura 13B mostra que a densidade de corrente aumentou linearmente com sucessivas adições de HQ ($0,1$ a $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$). Assim, foi possível obter um valor de sensibilidade e regressão linear (R^2) igual a $3,02 \times 10^{-6} \text{ (mA.cm}^{-2}) \text{ (mmol.L}^{-1})^{-1}$ e $0,988$, respectivamente. A Figura 13C mostrou a reação de oxidação da HQ para gerar uma quinona. Esse comportamento pode ser explicado devido a HQ ser protonado em $\text{pH}=6,0$ (valor de pK_a de $9,85$) (LIU *et al.*, 2022; XIN *et al.*, 2020) e o grupo hidroxila ligado ao anel aromático ser eletro-oxidado liberando dois prótons e dois elétrons para produzir a quinona (MENDONÇA *et al.*, 2017; XIN *et al.*, 2020).

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com o método de Miller e Miller (DE LIMA *et al.*, 2020; MENDONÇA *et al.*, 2017; ZIEGEL, 2004). O LD e LQ foram $1,36 \times 10^{-6} \text{ mmol.L}^{-1}$ e $4,52 \times 10^{-6} \text{ mmol.L}^{-1}$, respectivamente, o que

mostrou o potencial do sensor FLSol para detecção de HQ em baixas concentrações. O estudo de reprodutibilidade foi medido pelas curvas de VC. O desvio padrão relativo (DPR) encontrado para reprodutibilidade foi de 1,32% para corrente de pico ($n=10$), indicando reprodutibilidade adequada do processo de fabricação do sensor para fins analíticos.

Figura 13. Resposta eletroquímica para detecção de HQ obtida por DPV em $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ PBS (pH=6,0) utilizando sensor FLSol com concentração variando de $0,1$ a $2,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ (A). Curva analítica obtida para detecção de HQ com base na resposta eletroquímica por medidas de DPV (B) e reação de oxidação de HQ para gerar uma quinona (C).



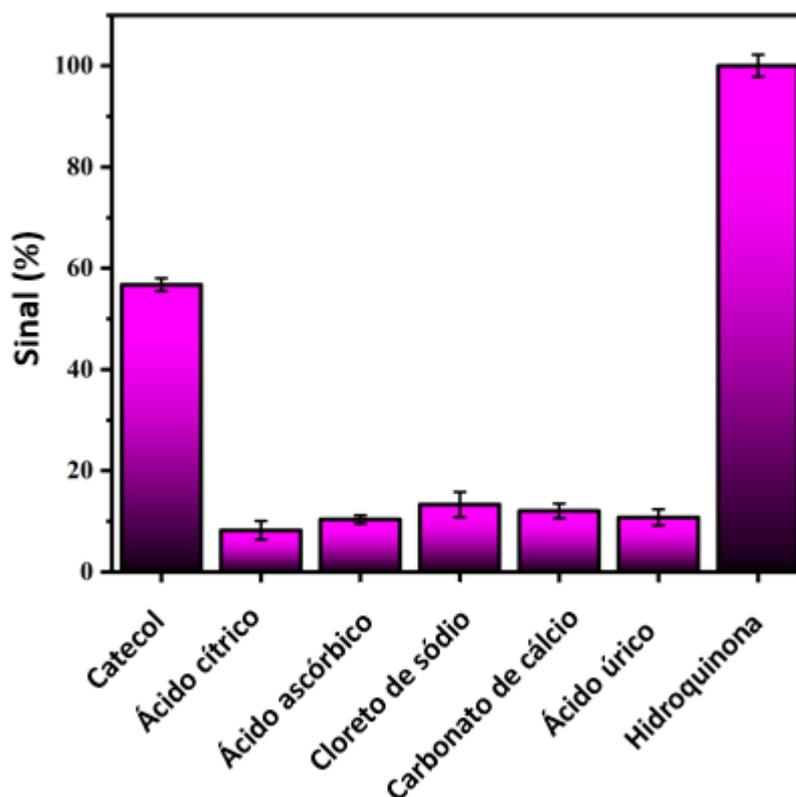
Fonte: Elaborado pela autora.

3.5.3 Estudo de seletividade e análise de amostras reais

Para o estudo de seletividade, algumas moléculas que podem interferir na detecção de HQ foram investigadas por medidas de DPV em solução de PBS $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ (pH=6,0). As concentrações das espécies potencialmente interferentes, tais como: catecol, ácido cítrico, cloreto de sódio, ácido ascórbico, carbonato de cálcio e ácido úrico, foram fixadas em $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$. As espécies escolhidas são interferentes comuns em amostras farmacêuticas e/ou ambientais (ABUGAZLEH; ROUGEAU; ALI, 2020; MACIEL *et al.*, 2022; ZHOU *et al.*, 2020). A Figura 14 mostra a porcentagem de sinais obtidos para cada espécie interferente, porém é possível verificar que apenas o catecol apresentou processos eletroquímicos com valores significativos para a densidade de corrente. Como esperado o catecol proporcionou uma

interferência de 60%, devido ao seu valor de potencial de pico estar próximo ao valor de HQ, devido à semelhança entre suas estruturas químicas.

Figura 14. Estudo de seletividade para: catecol, ácido cítrico, cloreto de sódio, ácido ascórbico, carbonato de cálcio, ácido úrico e hidroquinona, a $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ de cada espécie interferente usando condições analíticas otimizadas.



Fonte: Elaborado pela autora.

O teste de amostra real foi realizado aplicando o sensor FLSol para determinar HQ em amostras de pomadas usadas para tratar manchas na pele, como melasma (MAHJOUR *et al.*, 2020a, b). O valor rotulado relatado pelo fabricante é de 40 mg/g de HQ e o método proposto encontrou uma recuperação em amostras reais variando de 93,3 a 96,8%, conforme pode ser observado na Tabela 5. Esses resultados indicaram que o sensor proposto apresentou boa acurácia ao método utilizado para aplicação na rotina de análise desse poluente.

Tabela 5. Análise de amostras reais realizadas com sensor FLSol para detecção de HQ.

Amostra	Adicionado (mM)	Encontrado (mM)	Recuperação (%)
HQ	0,10	0,090	93,3
	0,50	0,47	94,7
	1,00	0,98	96,8

Fonte: Elaborado pela autora.

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram diferenças significativas nas propriedades químicas quando diferentes frações de LK foram utilizadas na síntese de EC. A melhoria dos parâmetros de solubilidade da FLSol juntamente com a maior relação S/G e teor de β -O-4/ α -OH após o fracionamento foram o ponto chave para produzir EC com melhores rendimentos de carbono (54%). A difração de raios X mostrou que todas as EC tinham estruturas porosas amorfas e foram parcialmente grafitizadas pelo processo de carbonização simples, com maior grau de grafitização para as amostras controle e FLSol. Além disso, a amostra FLSol apresentou maior grau de ordenação na nanoestrutura e empilhamento de camadas mais ordenado. Esses resultados indicam que a desordem estrutural diminuiu à medida que o fenol foi substituído por FLSol. As análises estruturais MEV e BET revelaram uma alta área de superfície específica que foi ligada à geração de micro e mesoporos dentro da estrutura da EC. Também foi possível concluir que quanto menor o valor de M_w da fração empregada, maior a área superficial BET, a porosidade e o volume médio de poros. Esses resultados também foram relacionados à maior homogeneidade e solubilidade apresentada pela resina FLSol. As medidas eletroquímicas mostraram que o FLSol apresentou a maior densidade de corrente, $2,11 \times 10^{-4} \text{ mA.cm}^{-2}$, corroborando os resultados obtidos nas curvas de VC, com o menor valor de RTC, $0,26 \text{ K}\Omega$, em relação às demais amostras, indicando que o processo de transferência de elétrons foi mais rápido no sensor produzido com a FLSol. Os resultados indicaram que a espuma sintetizada com FLSol apresentou propriedades muito semelhantes à resina controle com 100% de fenol. Também foi demonstrado o potencial da FLSol para aplicação como sensor eletroquímico, com boa seletividade para detecção de hidroquinona em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUGAZLEH, M. K.; ROUGEAU, B.; ALI, H. Adsorption of catechol and hydroquinone on titanium oxide and iron (III) oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no. 5, p. 104180, 2020.
- AKHIL; DEVENDRA, L. P.; SUKUMARAN, R. K. Comparative evaluation of laccase mediated oxidized and unoxidized lignin of sugarcane bagasse for the synthesis of lignin-based formaldehyde resin. **Industrial Crops and Products**, vol. 150, p. 112385, 2020.
- AREFMANESH, M.; NIKAFSHAR, S.; MASTER, E. R.; NEJAD, M. From acetone fractionation to lignin-based phenolic and polyurethane resins. **Industrial Crops and Products**, vol. 178, p. 114604, 2022.
- BALAKSHIN, M. Y.; CAPANEMA, E. A. Rethinking biorefinery lignins: breaking dogmas. **14th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp**, p. 63–66, 2016.
- BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, vol. 80, no. 12, p. 1765–1786, 2001.
- BERNARDINI, J.; ANGUILLI, I.; COLTELLI, M. B.; CINELLI, P.; LAZZERI, A. Optimizing the lignin based synthesis of flexible polyurethane foams employing reactive liquefying agents. **Polymer International**, vol. 64, no. 9, p. 1235–1244, 2015.
- BEYSSAC, O.; BRUNET, F.; PETITET, J.-P.; GOFFÉ, B.; ROUZAUD, J.-N. Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. **European Journal of Mineralogy**, vol. 15, no. 6, p. 937–951, 2004.
- CAMARGO, J. R.; ANDREOTTI, I. A. A.; KALINKE, C.; HENRIQUE, J. M.; BONACIN, J. A.; JANEGITZ, B. C. Waterproof paper as a new substrate to construct a disposable sensor for the electrochemical determination of paracetamol and melatonin. **Talanta**, vol. 208, p. 120458, 2020.
- CAO, K. L. A.; KITAMOTO, Y.; ISKANDAR, F.; OGI, T. Sustainable porous hollow carbon spheres with high specific surface area derived from Kraft lignin. **Advanced Powder Technology**, vol. 32, no. 6, p. 2064–2073, 2021.
- CAPANEMA, E. A.; BALAKSHIN, M. Y.; KADLA, J. F. A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 52, no. 7, p. 1850–1860, 2004.
- CHEN, Cheng; JIN, D.; OUYANG, X.; ZHAO, L.; QIU, X.; WANG, F. Effect of structural characteristics on the depolymerization of lignin into phenolic monomers. **Fuel**, vol. 223, p. 366–372, 2018.
- CHEN, Chong; KENNEL, E. B.; STILLER, A. H.; STANSBERRY, P. G.; ZONDLO, J. W. Carbon foam derived from various precursors. **Carbon**, vol. 44, no. 8, p. 1535–1543, 2006.
- CHUANG, W.; LEI, P.; ZHEN-HAI, S.; BING-LIANG, L.; KE-ZHI, L. Preparation, thermal stability and deflection of a density gradient thermally-conductive carbon foam material derived from phenolic resin. **Results in Physics**, vol. 14, p. 102448, 2019.
- DE LIMA, L. F.; DAIKUZONO, C. M.; MIYAZAKI, C. M.; PEREIRA, E. A.; FERREIRA, M. Layer-by-Layer nanostructured films of magnetite nanoparticles and polypyrrole towards

synergistic effect on methylparaben electrochemical detection. **Applied Surface Science**, vol. 505, p. 144278, 2020.

DE LIMA, L. F.; FERREIRA, A. L.; MACIEL, C. C.; FERREIRA, M.; DE ARAUJO, W. R. Disposable and low-cost electrochemical sensor based on the colorless nail polish and graphite composite material for tartrazine detection. **Talanta**, vol. 227, p. 122200, 2021.

DEL SAZ-OROZCO, B.; OLIET, M.; ALONSO, M. V.; ROJO, E.; RODRÍGUEZ, F. Formulation optimization of unreinforced and lignin nanoparticle-reinforced phenolic foams using an analysis of variance approach. **Composites Science and Technology**, vol. 72, no. 6, p. 667–674, 2012.

DU, J.; TAN, E.; KIM, H. J.; ZHANG, A.; BHATTACHARYA, R.; YAREMA, K. J. Comparative evaluation of chitosan, cellulose acetate, and polyethersulfone nanofiber scaffolds for neural differentiation. **Carbohydrate Polymers**, vol. 99, p. 483–490, 2014.

ESCRIBANO, R.; SLOAN, J. J.; SIDDIQUE, N.; SZE, N.; DUDEV, T. Raman spectroscopy of carbon-containing particles. **Vibrational Spectroscopy**, vol. 26, no. 2, p. 179–186, 2001.

GUIZANI, C.; HADDAD, K.; LIMOUSY, L.; JEGUIRIM, M. New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis. **Carbon**, vol. 119, p. 519–521, 2017.

INAGAKI, M.; KANG, F.; TOYODA, M.; KONNO, H. Template Carbonization: Morphology and Pore Control. **Advanced Materials Science and Engineering of Carbon**, vol. 3, p. 133–163, 2014.

INAGAKI, M.; QIU, J.; GUO, Q. Carbon foam: Preparation and application. **Carbon**, vol. 87, p. 128–152, 2015.

JĘDRZEJCZAK, P.; COLLINS, M. N.; JESIONOWSKI, T.; KLAPISZEWSKI, Ł. The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – A comprehensive review. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 187, p. 624–650, 2021.

JIANFEI, Y.; ZIXING, F.; LIANGMENG, N.; QI, G.; ZHIJIA, L. Combustion characteristics of bamboo lignin from Kraft pulping: Influence of washing process. **Renewable Energy**, vol. 162, p. 525–534, 2020.

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

KUMAR, B.; BHARDWAJ, N.; AGRAWAL, K.; CHATURVEDI, V.; VERMA, P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, vol. 199, P. 106244, 2020.

LAPHAM, D. P.; LAPHAM, J. L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: The origin of atypical isotherms and BET transform data. **Powder Technology**, vol. 342, p. 676–689, 2019.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, vol. 39, no. 7, p. 1266–1290, 2014.

LI, Q.; ZHAO, T.; HE, C.; CAI, Y.; WU, Q.; HUANG, Y.; LIU, K.; MA, Z.; WANG, H. Hollow carbon cavities decorated with highly dispersed manganese-nitrogen moieties for efficient metal-air batteries. **Electrochimica Acta**, vol. 410, p. 139975, 2022.

- LIU, Z.; LIAO, D.; YU, J.; JIANG, X. An electrochemical sensor based on oxygen-vacancy cobalt–aluminum layered double hydroxides and hydroxylated multiwalled carbon nanotubes for catechol and hydroquinone detection. **Microchemical Journal**, vol. 175, pp. 107216, 2022.
- LOURENÇON, T. V.; ALAKURTTI, S.; VIRTANEN, T.; JÄÄSKELÄINEN, A. S.; LIITIÄ, T.; HUGHES, M.; MAGALHÃES, W. L. E.; MUNIZ, G. I. B.; TAMMINEN, T. Phenol-formaldehyde resins with suitable bonding strength synthesized from “less-reactive” hardwood lignin fractions. **Holzforschung**, vol. 74, no. 2, p. 175–183, 2020.
- MACIEL, C. C.; DE LIMA, L. F.; FERREIRA, A. L.; DE ARAUJO, W. R.; FERREIRA, M. Development of a flexible and disposable electrochemical sensor based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and graphite for hydroquinone sensing. **Sensors and Actuators Reports**, vol. 4, p. 100091, 2022.
- MAHJOUR, M.; BANIHASHEMI, M.; RAKHSHANDEH, H.; VAKILI, V.; KHOUSHABI, A.; KAKHKI, M. T. A triple-blind, randomized trial of a traditional compound as compared to 4% hydroquinone in melasma. **Journal of Herbal Medicine**, vol. 19, p. 100308, 2020a.
- MAHJOUR, M.; BANIHASHEMI, M.; RAKHSHANDEH, H.; VAKILI, V.; KHOUSHABI, A.; KAKHKI, M. T. A triple-blind, randomized trial of a traditional compound as compared to 4% hydroquinone in melasma. **Journal of Herbal Medicine**, vol. 19 p. 100308, 2020b.
- MALLET-LADEIRA, P.; PUECH, P.; TOULOUSE, C.; CAZAYOUS, M.; RATEL-RAMOND, N.; WEISBECKER, P.; VIGNOLES, G. L.; MONTHIOUX, M. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra-Koenig law. **Carbon**, vol. 80, p. 629–639, 2014.
- MANSOURI, N. E. El; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, Kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, vol. 24, p. 8–16, 2006.
- MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, vol. 61, p. 230–250, 2015.
- MCCUSKER, L. B. IUPAC nomenclature for ordered microporous and mesoporous materials and its application to non-zeolite microporous mineral phases. **Micro- and Mesoporous Mineral Phases**, vol. 57, p. 1–16, 2005.
- MENDONÇA, C. D.; PRADO, T. M.; CINCOTTO, F. H.; VERBINNEN, R. T.; MACHADO, S. A. S. Methylparaben quantification via electrochemical sensor based on reduced graphene oxide decorated with ruthenium nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 251, p. 739–745, 2017.
- MOUSTAQIM, M. El; KAIHAL, A. El; MAROUANI, M. El; MEN-LA-YAKHAF, S. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, vol. 9, p. 63–68, 2018.
- PORTE, L. H. M.; LEÃO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. **Química Nova**, vol. 34, p. 1582–1587, 2011.
- PROMSUWAN, K.; KAEWJUNLAKAN, C.; SAICHANAPAN, J.; SOLEH, A.; SAISAHAS, K.; THIPWIMONMAS, Y.; KONGKAEW, S.; KANATHARANA, P.; THAVARUNGKUL, P.; LIMBUT, W. Poly(phenol red) hierarchical micro-structure

interface enhanced electrode kinetics for adsorption and determination of hydroquinone. **Electrochimica Acta**, vol. 377, p. 138072, 2021.

QU, J. Y.; HAN, Q.; GAO, F.; QIU, J. S. Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, vol. 32, p. 86–91, 2017.

QU, W.; ZHAO, Z.; LIANG, C.; HU, P.; MA, Z. Simple, additive-free, extra pressure-free process to direct convert lignin into carbon foams. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 209, p. 692–702, 2022.

RAO, G. S.; NABIPOUR, H.; ZHANG, P.; WANG, X.; XING, W.; SONG, L.; HU, Y. Lightweight, hydrophobic and recyclable carbon foam derived from lignin-resorcinol-glyoxal resin for oil and solvent spill capture. **Journal of Materials Research and Technology**, vol. 9, no. 3, pp. 4655-4664, 2020.

RODRIGUES, J. S.; LIMA, V.; ARAÚJO, L. C. P.; BOTARO, V. R. Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 60, no. 30, p. 10863–10881, 2021.

RODRIGUES, S.; FREITAS, A. D. S. M. De; MACIEL, C. C.; MENDES, S. F.; DIMENT, D.; BALAKSHIN, M.; BOTARO, V. R. Selection of Kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins : Structure-property correlation. **Industrial Crops & Products**, vol. 191, p. 115948, 2023.

ROIS, M. F.; WIDIYASTUTI, W.; SETYAWAN, H.; RAHMATIKA, A. M.; OGI, T. Preparation of activated carbon from alkali lignin using novel one-step process for high electrochemical performance application. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 14, no. 6, p. 103162, 2021.

SAGUES, W. J.; JAIN, A.; BROWN, D.; AGGARWAL, S.; SUAREZ, A.; KOLLMAN, M.; PARK, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Are lignin-derived carbon fibers graphitic enough? **Green Chemistry**, vol. 21, no. 16, p. 4253–4265, 2019.

SCHUTYSER, W.; RENDER, T.; VAN DEN BOSCH, S.; KOELEWIJN, S. F.; BECKHAM, G. T.; SELS, B. F. Chemical from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. **Chemical Society Reviews**, vol. 47, p. 852–908, 2018.

SETO, C.; CHANG, B. P.; TZOGANAKIS, C.; MEKONNEN, T. H. Lignin derived nano-biocarbon and its deposition on polyurethane foam for wastewater dye adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 185, p. 629–643, 2021.

SINGH, H.; JAIN, A. K. Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A comprehensive Review. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 111, no. 5, p. 1115–1143, 2019.

SMITH, M. W.; DALLMEYER, I.; JOHNSON, T. J.; BRAUER, C. S.; MCEWEN, J. S.; ESPINAL, J. F.; GARCIA-PEREZ, M. Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. **Carbon**, vol. 100, p. 678–692, 2016.

UDAYAKUMAR, M.; EL MRABATE, B.; KOÓS, T.; SZEMMELVEISZ, K.; KRISTÁLY, F.; LESKÓ, M.; FILEP, Á.; GÉBER, R.; SCHABIKOWSKI, M.; BAUMLI, P.; LAKATOS, J.; TÓTH, P.; NÉMETH, Z. Synthesis of activated carbon foams with high specific surface area using polyurethane elastomer templates for effective removal of methylene blue.

Arabian Journal of Chemistry, vol. 14, no. 7, pp. 103214, 2021.

VANNARATH, A.; THALLA, A. K. Synthesis and characterisation of an ultra-light, hydrophobic and flame-retardant robust lignin-carbon foam for oil-water separation. **Journal of Cleaner Production**, vol. 325, p. 129263, 2021.

VELASCO, I.; ANTUNES, M. Progress in Polymer Science Multifunctional polymer foams with carbon nanoparticles. **Progress in Polymer Science**, vol. 39, p. 486–509, 2014.

WANG, G.; LIU, X.; ZHANG, J.; SUI, W.; JANG, J.; SI, C. One-pot lignin depolymerization and activation by solid acid catalytic phenolation for lightweight phenolic foam preparation. **Industrial Crops and Products**, vol. 124, no. 29, p. 216–225, 2018.

XIN, Y.; WANG, N.; WANG, C.; GAO, W.; CHEN, M.; LIU, N.; DUAN, J.; HOU, B. Electrochemical detection of hydroquinone and catechol with covalent organic framework modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 877, p. 114530, 2020.

XUE, B. L.; WEN, J. L.; SUN, R. C. Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: Synthesis and characterization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, vol. 2, no. 6, p. 1474–1480, 2014.

YAN, Q.; ARANGO, R.; LI, J.; CAI, Z. Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin. **Materials and Design**, vol. 201, p. 109460, 2021.

YANG, S.; WU, J. Q.; ZHANG, Y.; YUAN, T. Q.; SUN, R. C. Preparation of lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive based on active sites of technical lignin. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, vol. 9, no. 2, p. 266–272, 2015.

YOON, J. H.; LEE, K. S.; YANG, J. E.; WON, M. S.; SHIM, Y. B. Electron transfer kinetics and morphology of cytochrome c at the biomimetic phospholipid layers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 644, no. 1, p. 36–43, 2010.

ZHANG, J.; ZHANG, F.; YANG, Y.; GUO, S.; ZHANG, J. Composites of Graphene Quantum Dots and Reduced Graphene Oxide as Catalysts for Nitroarene Reduction. **ACS Omega**, vol. 2, no. 10, p. 7293–7298, 2017.

ZHOU, Q.; LEI, M.; WU, Y.; ZHOU, X.; WANG, H.; SUN, Y.; SHENG, X.; TONG, Y. Magnetic solid phase extraction of bisphenol A, phenol and hydroquinone from water samples by magnetic and thermo dual-responsive core-shell nanomaterial. **Chemosphere**, vol. 238, p. 124621, 2020.

ZIEGEL, E. R. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. **Technometrics**, vol. 46, no. 4, p. 498–499, 2004.

CONCLUSÕES FINAIS

Os resultados demonstraram que quando frações específicas de lignina Kraft (LK) são empregadas como substituto parcial do fenol na síntese de resina lignina-fenol-formaldeído, o desempenho final do produto desenvolvido é infinitamente maior. Sendo possível desenvolver resinas fenólicas e espumas de carbono (EC) aprimoradas ao empregar a fração específica de lignina solúvel em acetato de etila (FLSol). A melhoria dos parâmetros de solubilidade da FLSol juntamente com a maior relação S/G e teor de β -O-4/ α -OH após o fracionamento foram o ponto chave para produzir resinas fenólicas com desempenho adesivo semelhante a resina controle ($2,58 \pm 0,13$ e $2,38 \pm 0,23$ MPa para as amostras controle e FLSol, respectivamente) e EC com melhores rendimentos de carbono (54%). O aumento da área superficial de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), aumento de porosidade e o volume médio de poros, também foi observado quando a FLSol foi empregada. As medidas eletroquímicas mostraram que a FLSol apresentou a maior densidade de corrente ($2,11 \times 10^{-4}$ mA.cm⁻²), corroborando os resultados obtidos nas curvas de voltametria cíclica com o menor valor de resistência à transferência de carga (0,26 K Ω) em relação às demais amostras, indicando que o processo de transferência de elétrons foi mais rápido no sensor produzido com a FLSol. O potencial da FLSol para aplicação como sensor eletroquímico foi testado como prova de conceito, e demonstrou excelente seletividade para detecção de hidroquinona em água.

Como possibilidade de trabalho futuros para a continuidade dessa pesquisa recomenda-se avaliar a viabilidade econômica do emprego da fração FLSol em resinas fenólicas em escala industrial. Ainda, aditivar as EC derivadas de FLSol com óxido de grafeno reduzido (rGO) para viabilizar sua aplicação em áreas atuais que necessitam de melhores propriedades condutoras, como aplicações em materiais eletrônicos, por exemplo: em baterias, capacitores eletroquímicos e materiais para interferência eletromagnética de alto desempenho.