UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO RYOO OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE

MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT COMO POTENCIAL PARA SUBSTITUIÇÃO DE RESINA FENÓLICA

CURITIBA

2023

GUSTAVO RYOO OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE

MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT COMO POTENCIAL PARA SUBSTITUIÇÃO DE RESINA FENÓLICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, no Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzon de Muniz

Coorientadores: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzales de Cademartori e Profa. Dra. Rosilani Trianoski

CURITIBA

2023

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Tanobe, Gustavo Ryoo Oliveira de Andrade
Lignina kraft modificada como substituto parcial de resina fenólica em painéis compensados de madeira / Gustavo Ryoo Oliveira de Andrade Tanobe. - Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzon de Muñiz
Coorientadores: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzales de Cademartori
Profa. Dra. Rosilani Trianoski
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 25/09/2023.

1. Lignina. 2. Lignina - Química. 3. Lignina - Utilização. 4. Polpação alcalina por sulfato. 5. Resinas fenólicas. 6. Compensados de madeira. 7. Adesivos. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inés. II. Cademartori, Pedro Henrique Gonzalez de. III. Trianoski, Rosilani. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD - 676.5
CDU - 547.458.84
634.0.813.1
634.0.832.2

Bibliotecária: Marilene do Rocio Veiga - CRB9/424

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GUSTAVO RYOO OLIVEIRA DE ANDRADE TANOBE** intitulada: **MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA KRAFT COMO POTENCIAL PARA SUBSTITUIÇÃO DE RESINA FENÓLICA**, sob orientação da Profa. Dra. GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Setembro de 2023.

Assinatura Eletrônica
28/09/2023 16:34:22.0
GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
26/09/2023 19:29:35.0
SILVANA NISGOSKI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
28/09/2023 15:42:30.0
FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 317904
Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 317904

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me proporcionar saúde, iluminação e força durante a caminhada da vida.

Aos meus pais Valcineide Oliveira de Andrade Tanobe e Jyun Tanobe, por todo amor, educação e orientação ao longo da vida.

À minha esposa Alana Marques, pela sua paciência, incentivo, amor, compreensão e companheirismo.

Aos meus irmãos Érico e Isabela, por sempre estarem ao meu lado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade de adquirir conhecimento e no desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Graciela Bolzon, pela orientação, conselhos e sua confiança na realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Rosilani Trianoski e Prof. Dr. Pedro Cadermatori pela orientação e confiança na realização do trabalho.

À empresa Suzano S/A pela oportunidade de desenvolver produtos de origem renovável e por acreditar na inovação através da pesquisa e desenvolvimento. Em especial ao time de Biorrefinaria e ao laboratório de P&D.

Aos Professores que tive durante graduação e mestrado na Universidade Federal do Paraná, em especial Prof. Dr Umberto Klock, Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade, Prof. Dr. Ivan Venson e Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos por transmitirem os conhecimentos teóricos e práticos da grandiosa área de papel, celulose, química da madeira e biorrefinaria durante os anos que atuei em seus laboratórios.

Dedico esse trabalho aos meus avôs Arno de Andrade (*in memorian*) e Isamu Tanobe (*in memorian)*

Dedico esse trabalho à minha avó Etsuko Tanobe (*in memorian*), que sempre esteve do nosso lado e sempre nos suportou quando o tema era educação.

A todos o meu mais sincero obrigado!

RESUMO

A lignina kraft, produto das indústrias de papel e celulose é um material que vem sendo usado com o propósito de substituição de materias de origem fóssil na indústria química. O presente trabalho avaliou o uso da lignina kraft modificada por hidrólise alcalina e sua aplicação como uma fonte alternativa à substituição de resina fenólica do tipo resol usadas como adesivo em painéis compensados de madeira. As etapas de desenvolvimento do trabalho consistiram no método de modificação da lignina, caracterização química do material obtido, substituição de resina fenólica por lignina modificada em diferentes proporções, avaliação das propriedades físico-químicas das resinas com lignina, cinética do preparo do adesivo, aplicação em painéis compensados de madeira e avaliação dos resultados mecânicos. O método empregado para modificação da lignina via hidrólise alcalina permitiu obter um adesivo com teor de sólidos na faixa de 46 – 48%, viscosidade brookfield entre 400 – 1600 cP e pH maior do que 13,5. A substituição parcial de resina por lignina modifidacada mostraram aumento no tempo de gel das misturas, mantendo à especificação do produto para aplicação. A cura dos adesivos via DSC mostrou um efeito da incorporação da lignina modificada similar à resina fenólica, indicando que a lignina modificada não altera significativamente o processo de cura. Os resultados de cinética dos adesivos mostraram que o aumento do teor de lingnina modificada tem impacto na viscosidade do adesivo composto por farinha, água e resina fenólica. Já a avaliação dos resultados mecânicos em painéis compensados mostraram que teores de substituição de resina em m/m de até 20%, é possível atingir resultados de cisalhamento pós tratamento de ciclo de fervura similar à resina fenólica. A comparação dos resultados foi realizada via Anova de Tukey com 95% de confiabilidade. Enfim, conclui-se que é possível a substituição parcial de resina fenólica por lignina modificada na produção de painéis compensados de madeira, antendendo requisitos de qualidade do produto final.

Palarvas chaves: Lignina Kraft, lignina hidrosilada em meio alcalino, resina fenólica, painéis compensados de madeira, cisalhamento.

ABSTRACT

Kraft lignin, a product of the pulp mills, it’s a material that has been used with the purpose of replacing materials of fossil origin in the chemical industry. The present work evaluated the use of kraft lignin modified by alkaline hydrolysis and its application as an alternative source to replace resol-type phenolic resin used as an adhesive in plywood panels. The development stages of the work consisted of the lignin modification method, chemical characterization of the material obtained, replacement of phenolic resin for modified lignin in different percentages, evaluation of the physicochemical properties of resins with lignin, kinetics of adhesive preparation, application in plywood panels and evaluation of mechanical results. The method employed to modify the lignin via alkaline hydrolysis allowed obtaining an adhesive with a solids content in the range of 46 – 48%, Brookfield viscosity between 400 – 1600 cP and pH higher then 13,5. The partial replacement of resin by modified lignin increased the gel time of the mixtures, while maintaining the specification of the product for application. The curing of the adhesives via DSC showed an effect of the incorporation of the modified lignin similar to the phenolic resin, indicating that the modified lignin does impact cure of the resin compared to the reference. The results of glue kinetics showed that increasing the percentage of modified lignin content on resin has on adhesive viscosity, composed by phenolic resin, wheat flour and water. The mechanical results in plywood panels observed that resin replacement contents in m/m of up to 20%, it’s possible to achieve shear strength results after boiling cycle treatment similar to phenolic resin (1 MPa). Comparison of results was performed via Tukey's Anova with 95% reliability. Finally, it is concluded that it is possible to partially replace phenolic resin with modified lignin in the production of plywood panels, meeting the quality requirements of the final product.

Key words: Kraft lignin, hydrolyzed lignin in alkaline medium, phenolic resin, plywood panels, shear strength.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DOS ÁLCOOIS PRECURSORES DA LIGNINA 18
FIGURA 2 - ESTRUTURA REPRESENTATIVA DA LIGNINA NA MADEIRA 19
FIGURA 3 - LIGAÇÕES QUÍMICAS MAIS COMUNS NA LIGNINA NATIVA.....20
FIGURA 4 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE KRAFT 21
FIGURA 5 - DESPOLIMERIZAÇÃO DA LIGNINA NO PROCESSO KRAFT 22
FIGURA 6 - PROTONAÇÃO DA LIGNINA EM MEIO ÁCIDO (I) PRIMEIRA PRECIPITAÇÃO COM ÁCIDO CARBÔNICO; (II) SEGUNDA PRECIPITAÇÃO COM ÁCIDO SULFÚRICO 23
FIGURA 7 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE LIGNINA LIGNOBOOST X LIGNOFORCE.....24
FIGURA 8 - TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE LIGNINA KRAFT SUZANO SA....25
FIGURA 9 - APLICAÇÕES RESOL E NOVOLACA 26
FIGURA 10 – MECANISMOS DE REAÇÃO NA SÍNTESE DA RESINA NOVOLACA 28
FIGURA 11 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS ANTES DA COMPLETA RETICULAÇÃO 29
FIGURA 12 - FORMAÇÃO DA RESINA NOVOLACA.....29
FIGURA 13- MECANISMO DE FORMAÇÃO DO ANION FENOLATO E FORMAÇÃO DE GRUPOS METIOL-FENOL 30
FIGURA 14 - CONDENSAÇÃO DE GRUPOS METILOL.....31
FIGURA 15 - MECANISMOS DE RETICULAÇÃO DO RESOL 32
FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DO TRABALHO 40
FIGURA 17 - BALÃO DE LABORATÓRIO PARA SÍNTESE DA RESINA FENÓLICA: (1) ELEVADOR DE BANCADA, (2) MANTA DE AQUECIMENTO, (3) BALÃO VOLUMÉTRICO DE 5 L, (4) DOSAGEM DOS REAGENTES, (5) AGITADOR MECÂNICO, (6) TERMÔMETRO E (7) CONDENSADOR.....42
FIGURA 18 - PROCESSO ILUSTRATIVO DA SÍNTESE DA LIGNINA MODIFICADA. BALÃO DE LABORATÓRIO PARA SÍNTESE DA RESINA FENÓLICA: (1) ELEVADOR DE BANCADA, (2) MANTA DE AQUECIMENTO, (3) BALÃO VOLUMÉTRICO DE 5 L, (4) DOSAGEM DOS REAGENTES, (5) AGITADOR MECÂNICO, (6) TERMÔMETRO.....43

FIGURA 19 - FLUXOGRAMA PRODUÇÃO DE PAINÉIS COMPENSADOS.....47
FIGURA 20 - ACOMPANHAMENTO VISCOSIDADE FORD DOS ADESIVOS 51
FIGURA 21 - FTIR RESINAS ANTES DA CURA EM CHAPA 154°C 54
FIGURA 22 - FTIR APÓS CURA EM CHAPA 154°C.....55
FIGURA 23 – CURVAS DE DSC DAS RESINAS ANTES DA CURA EM CHAPA....56
FIGURA 24 - CURVAS DE DSC DAS RESINAS CURADAS.....59

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO DAS BATIDAS DE COLA PARA APLICAÇÃO EM PAINÉIS COMPENSADOS 46
TABELA 2 - PARÂMETROS DE PRODUÇÃO DOS PAINÉIS COMPENSADOS 47
TABELA 3 – RESULTADOS DA LIGNINA MODIFICADA 49
TABELA 4 - COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES DA LIGNINA ANTES E DEPOIS DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA 50
TABELA 5 - RESULTADOS DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS RESINAS 53
TABELA 6 - RESULTADOS DE DSC PARA DIFERENTES RESINAS 56
TABELA 7 - RESULTADOS DE DSC APÓS CURA A 154°C 59
TABELA 8 - RESULTADOS DE CISALHAMENTO E FALHA NA MADEIRA PARA DIFERENTES RESINAS 60

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABES - *Automated Bonding Evaluation System*

ABIMCI - Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente

ANOVA - *Analysis of Variance*

BR – *Boil resistent*

CO_2 – Dióxido de Carbono

cP - Centipoise

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier *(Fourier Transform Infrared)*

G – Guaicila

H – Hidroxifenila

HMTA - Hexametilenotetramina

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

NaOH – Hidróxido de Sódio

Na_2S – Sulfeto de Sódio

MOE – Módulo de Elasticidade

MOR – Módulo de Ruptura

OSB – *Oriented Strand Board*

pH – Potencial hidrogeniônico

S - Siringila

spp. - Abreviatura de espécies

WBP – *Water and boil prof*

^{1}H-RMN – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

^{31}PNMR – Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo

Tonset 1 – Primeira temperatura de inicio de cura (°C)

Tonset 2 – Segunda temperatura de início de cura (°C)

Tpeak 1 – Primeira temperatura de pico (°C)

Tpeak 2 – Segunda temperatura de pico (°C)

ΔT – Variação de temperatura (°C)

ΔH – Variação de entalpia (J/g)

ΔH1 – Primeira Variação de entalpia (J/g)

ΔH2 – Segunda Variação de entalpia (J/g)

ΔH Total – Variação da entalpia total (J/g)

α – Grau de reticulação (%)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 JUSTIFICATIVA 16
1.2 OBJETIVOS 17
1.2.1 Objetivos gerais 17
1.2.2 Objetivos específicos 17
2 REVISÃO DE LITERATURA 18
2.1 LIGNINA 18
2.1.1 Estrutura e química da lignina 18
2.2 PROCESSO KRAFT DE OBTENÇÃO DE CELULOSE 20
2.2.1 Processo de produção de Lignina Kraft 22
2.3 APLICAÇÕES LIGNINA KRAFT 25
2.4 RESINAS FENÓLICAS 26
2.4.1 Resinas fenólicas: Histórico 26
2.4.2 Síntese de resinas fenólicas 27
2.4.3 Novolaca 27
2.4.4 Resol 30
2.4.5 Lignina em resinas fenólicas: Substituto do fenol na síntese 33
2.4.6 Lignina em resinas fenólicas: Substituição de sólidos de resina 36
2.5 USO DA RESINA FENÓLICA NA COLAGEM DE PAINÉIS COMPENSADOS DE MADEIRA 38
3 MATERIAIS E MÉTODOS 40
3.1 Material 40
3.2 Fluxograma do trabalho 40
3.3 Caracterização da lignina 41
3.3.1 pH da Lignina kraft 41

3.3.2 Determinação do teor total de lignina 41
3.3.3 Teor de cinzas 41
3.3.4 Análise Elementar: Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio 42
3.4 SÍNTESE DA RESINA FENÓLICA 42
3.5 SÍNTESE DA LIGNINA MODIFICADA 43
3.6 PRECIPTAÇÃO DA LIGNINA MODIFICADA PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 43
3.7 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA RESINA: SUBSTITUIÇÃO DE SÓLIDOS DA RESINA POR LIGNINA MODIFICADA 44
3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS RESINAS 44
3.9 DSC – CALORIMETIRA EXPLORTÓRIA DIFERENCIAL 44
3.10 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO 45
3.11 AVALIAÇÃO DA CURA DAS RESINAS E GRAU DE RETICULAÇÃO 45
3.12 PREPARO DOS ADESIVOS (BATIDA DE COLA) 45
3.12.1 Cinética da batida de cola 46
3.13 PRODUÇÃO DOS PAINÉIS COMPENSADOS DE MADEIRA 46
3.13.1 Avaliação mecânica dos painéis compensados 48
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 49
4.1 PROPRIEDADES DA LIGNINA MODIFICADA NÃO PRECIPTADA 49
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS LIGNINAS 50
4.3 COMPORTAMENTO DA BATIDA DE COLA 51
4.4 PROPRIEDADES DAS RESINAS COM LIGNINA MODIFICADA 52
4.5 FTIR RESINAS (ANTES E DEPOIS DA CURA) 54
4.6 DSC DAS RESINAS ANTES DO PROCESSO DE CURA 55
4.7 DSC DAS RESINAS APÓS PROCESSO DE CURA 58
4.8 RESULTADOS DE CISALHAMENTO E FALHA NA MADEIRA 60
5 CONCLUSÕES 63

6 RECOMENDAÇÕES GERAIS 64
REFERÊNCIAS..... 63

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

A busca por materiais de origem sustentável vem se destacando cada vez mais devido às questões de sustentabilidade e pelas mudanças climáticas que são causadas pela dependência econômica de matriz fósseis.

Uma das maneiras para promoção de uma agenda de descarbonização e desenvolvimento de produtos e processos verdes é baseada no uso de fontes renováveis, como exemplo, a biomassa lignocelulósica, amplamente utilizada para produção de químicos e materiais. Entre um dos desenvolvimentos onde se busca redução do teor de produtos base petróleo, se destaca o uso de materiais sustentáveis para produção de resinas fenólicas, no qual o fenol é empregado como uma das matérias-primas, sendo que atualmente mais de 30% do fenol produzido mundialmente é voltado para síntese de resinas utilizados ema adesivos para painéis de madeira, tendo destaque o seu uso em painéis compensados e painéis OSB. Diante do desafio de substituição de componentes fósseis, destaca-se esforços para desenvolvimento e consolidação da lignina de diferentes processos na aplicação de resinas fenólicas com o objetivo substituir parcialmente o fenol na síntese de resinas termofixas ou pela redução de resina através substituição parcial de resina por este biomaterial.

Nesse trabalho, realizou-se o estudo da modificação química da lignina em meio alcalino, avaliação das propriedades químicas da lignina e avaliação dela como substituição parcial da resina fenólica por lignina modificada, atuando como adesivo e verificando o impacto dessa substituição parcial da resina fenólica nas propriedades físico-químicas da resina, cura por DSC, FTIR, viscosidade do adesivo e sua aplicação em painéis compensados de madeira observando o impacto nas propriedades físico-mecânicas.

1.2 OBJETVOS

1.2.1 Objetivos gerais

Avaliar substituição parcial da resina fenólica por uma dispersão de lignina Kraft como adesivo na aplicação em painéis compensados de madeira

1.2.2 Objetivos específicos

1. Produzir a lignina modificada em meio alcalino e realizar sua caracterização físico-química
2. Caracterizar as propriedades da resina e suas incorporações com até 20% de substituição de sólidos da resina pela lignina modificada dispersa
3. Comportamento da batida de cola através do monitoramento da viscosidade em função do tempo
4. Produção e caracterização de painéis compensados utilizando a mistura de resina e lignina modificada

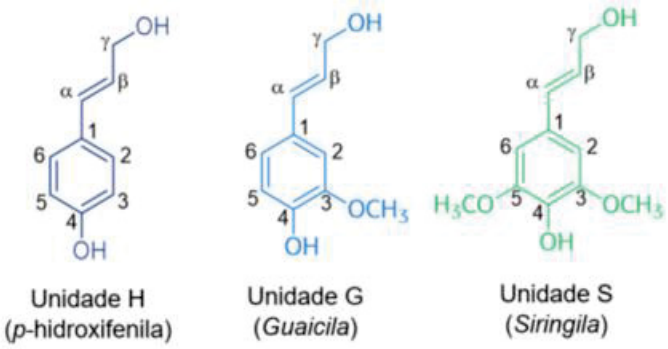
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 LIGNINA

2.1.1 Estrutura e química da lignina

Na composição da madeira e de outros materiais de origem lignocelulósica, a lignina é o componente que tem função de ser o agente aglutinante entre a celulose e hemicelulose, responsável pela impermeabilidade na madeira e fornecer proteção UV, ação contra agentes de degradação externos e proporcionando toda rigidez e suporte durante o crescimento de uma planta (LIN, 1990; Vásquez-Garay *et al*., 2021). A lignina é considerada uma macromolécula polifenólica complexa, heterogênea e tridimensional. Durante a biossíntese da lignina na estrutura da madeira ocorrem reações de polimerização desidrogenativa mediada por enzimas dos álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico, que correspondem respectivamente aos álcoois precursores da lignina, denominados: *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), ou também denominadas como unidades fenilpropanoides (unidades C-9) interligadas entre si, representadas na Figura 1 (LIN; DENCE, 1992; FENGEL & WEGNER, 2011).

Figura 1 - Estrutura dos álcoois precursores da lignina

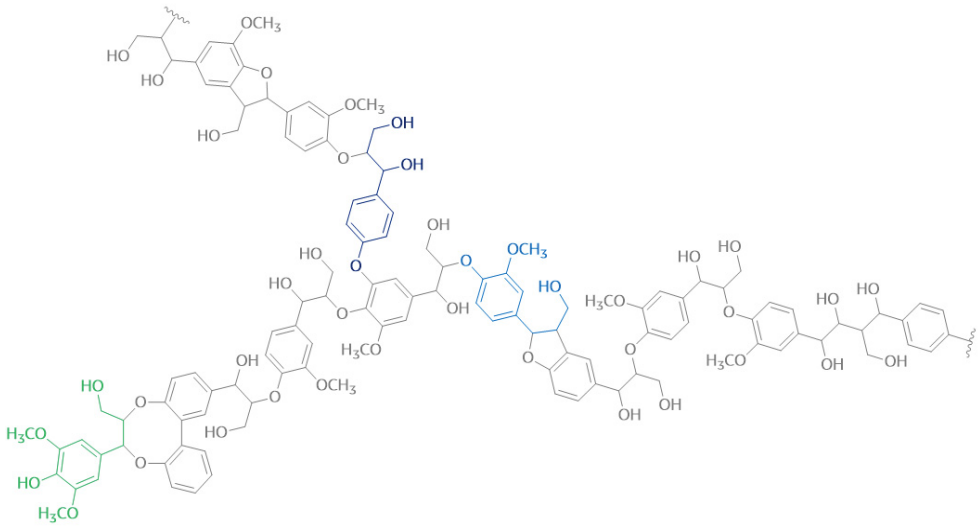


FONTE: Autor (2023)

Cada tipo de material lignocelulósico apresenta diferentes quantidades ou proporções de unidades p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S). No caso das coníferas, como madeira de *Pinus spp*, denominada ligninas de *softwood* apresentam uma relação de unidades de p-hidroxifenila (H) em relação a guaiacila abaixo de 0,1%, sendo denominada lignina predominantemente por unidades do tipo guaicila (G). Para

ligninas de madeiras dura, chamadas de lignina de *hardwood*, como exemplo o *Eucalyptus spp*, é composta majoritariamente por unidades do tipo siringila, seguido por guaicila e uma baixa quantidade de *p*-hidroxifenila. Outros materiais como no caso da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), há presença das três unidades, H, G e S, como previamente abordado por (Heitner *et al*., 2016).

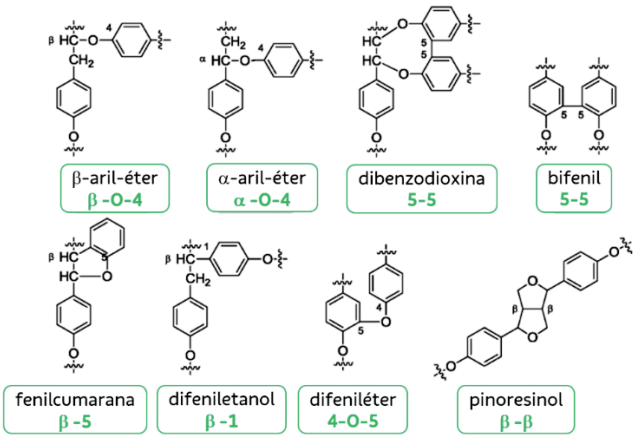
Figura 2 - Estrutura representativa da lignina na madeira



FONTE: Autor (2023)

. Na figura 3 estão representadas as ligações mais comuns na lignina nativa, ligações éter (β-O-4’, α-O-4’,4-O-5’), estabelecidas entre carbono e oxigênio dos monômeros ou ligações do tipo carbono-carbono, que se subdividem em acoplamentos entre carbonos aromáticos (5-5’), entre as cadeias alifáticas e os anéis aromáticos (β-5’, β-1’, α-1’, β-6’) e ligações entre as cadeias alifáticas C3 (β-β’, α-α’, α-β’) (Anderson *et al*., 2019). A principal ligação presente na lignina é a β-O-4’, representando de 45 – 50% na composição de ligninas de *hardwood* e até 60% em ligninas de *softwood*. Em sequência, as ligações com maiores composições em madeiras de *hardwood* e *softwood* são: 5-5’, β-5’, β-1’, α-O-4’, 4-O-5’ e β-β’,de acordo com (FENGEL & WEGNER, 2011).

Figura 3 - Ligações químicas mais comuns na lignina nativa



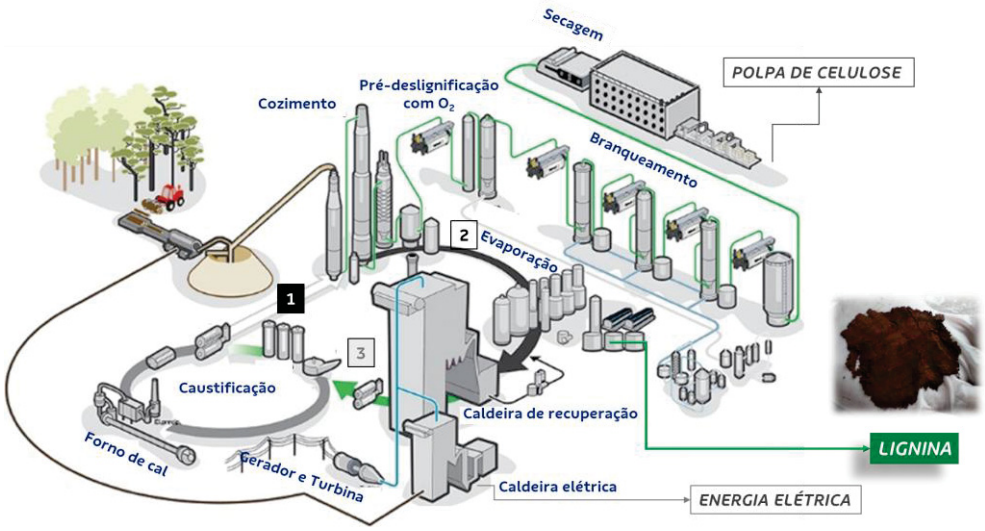
FONTE: Autor (2023)

Sjostrom (1993) descreve os grupos funcionais que estão presentes na estrutura da lignina são hidroxilas fenólicas livres, hidroxilas alifáticas, metoxilas e carbonilas, variando também em diferentes proporções entre espécies de madeira. Para um melhor aproveitamento desta macromolécula abundante presente na natureza é fundamental ter conhecimento de sua estrutura química que depende da fonte botânica e do método de extração ou isolamento, bem como compreender a maturidade da aplicação à qual pode ser empregada e utilizada.

2.2 PROCESSO KRAFT DE OBTENÇÃO DE CELULOSE

Na individualização de fibras lignocelulósicas para obtenção de celulose, o processo Kraft é o mais difundido mundialmente devido a boa qualidade das fibras celulósicas produzidas e por permitir a recuperação dos químicos usados durante polpação da madeira, promovendo também produção de energia elétrica. No histórico do desenvolvimento do processo de kraft, pelo químico alemão Carl F. Dahl em 1879 (HU *et a*l., 2018), uma das ideias a combinação de hidróxido de sódio (NaOH) com sulfeto de sódio (Na_2S) com o objetivo de dissolver a lignina presente na lamela média de materiais lignocelulósicos. O processo se estabeleceu mundialmente nas indústrias de papel e celulose por permitir uma versatilidade em diferentes usos de madeiras, bem como a recuperação dos químicos envolvidos e recuperação energética, uma das grandes vantagens do processo (Young *et al*., 2003). Na Figura 4, é demonstrado o processo de obtenção de celulose kraft.

Figura 4 - Processo de produção de celulose kraft



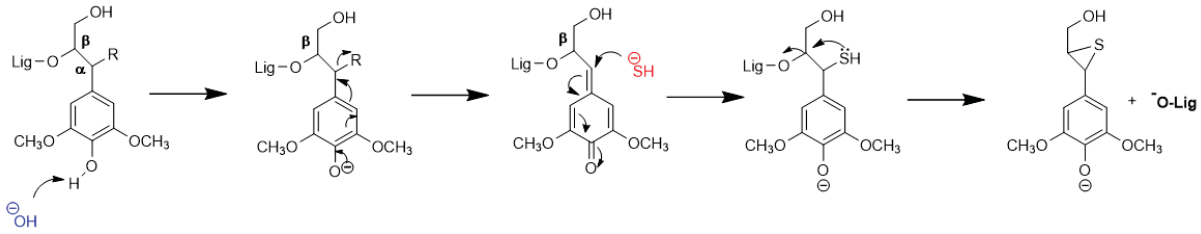
FONTE: Autor (2023)

Algumas variáveis do processo kraft que tem impacto sobre as propriedades da polpa de celulose e no licor negro estão relacionadas à sulfidez e alcalinidade usada durante o cozimento da madeira. A adição de sulfeto de sódio no processo, é mudou totalmente a visão do processo, que antes usava apenas hidróxido de sódio. O enxofre presente no sulfeto de sódio é responsável pela seletividade de deslignificação da lignina, preservando os carboidratos da celulose (GOMIDE, 1979).

Durante o cozimento kraft, que ocorre em meio alcalino entre pH 13 – 14 e com temperaturas entre 140 – 180°C, ocorre a formação dos íons (OH-) hidróxido e hidrosulfeto e (HS-) que promovem a despolimerização da lignina, que ocorre a através da clivagem das ligações aril-éter (α e ß) entre unidades fenilpropânicas da lignina. Na Figura 5, está representado o mecanismo de clivagem das ligações ß-O-4 durante o processo Kraft em uma unidade siringila de lignina (CHAKAR; RAGAUSKAS 2004).

Durante as reações de deslignificação da madeira, através da solubilização da lignina da lamela média, o sulfeto HS^- atua como um agente de catálise, rompendo as ligações entre os monômeros de lignina. Um dos efeitos adversos é que o enxofre fica ligado as estruturas de lignina com teores entre 1,0 – 2,7%, segundo Crestini *et al*., (2017). O enxofre na estrutura, ligado através de ligações -SH e C-S são responsáveis pelo forte odor e emissão das mercaptanas. (BORDADO; GOMES, 2003).

Figura 5 - Despolimerização da lignina no processo kraft



FONTE: Adaptado de PAVANELI (2020)

Após finalização do processo kraft, a celulose é lavada e destinada para etapas de branqueamento da fibra e o licor negro obtido durante o cozimento é destinado à área de utilidades e recuperação química, com o intuito de recuperar os químicos empregados durante o processo de polpação. A lignina presente no licor negro, obtida do processo é solúvel em meio alcalino (pH>10), contudo, possui uma baixa solubilidade em água pois suas hidroxilas alifáticas e aromáticas se encontram protonadas em meio ácido ou levemente alcalino, relatado por (Kong *et al*., 2015).

.

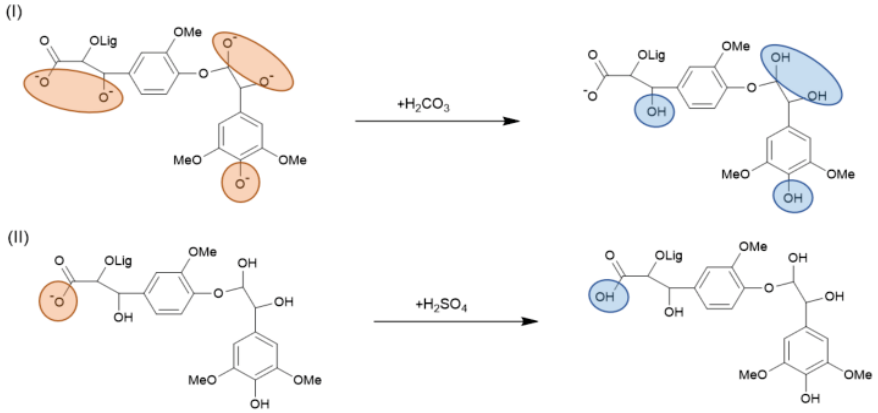
2.2.1 Processo de produção de lignina *kraft*

Os primeiros processos desenvolvidos para produção de lignina kraft a partir da remoção deste material do licor negro, tinham como um dos objetivos aumentar a produção de celulose através do desengargalamento na caldeira de recuperação. A lignina extraída do licor seria empregada como combustível em fornos de cal presentes nas fábricas de celulose e diminuindo o uso de combustíveis fósseis (TOMANI, 2010)

Um dos princípios usados para extração de lignina é baseado na mudança de pH, com acidificação do licor negro, uma vez que ocorre à protonação dos grupos hidroxilas da lignina, através das estruturas fenólicas da lignina convertidos em nucleofílicos com pouca reatividade pela neutralização das hidroxilas livres. No processo de mudança de pH, podem ser empregados uso do ácido sulfúrico, dióxido de carbono, ácido clorídrico, entre outros. O uso desses agentes com capacidade de protonação da lignina, é usado em combinação com temperatura para promover um

maior rendimento de precipitação (TOMANI, 2010; KOUSINI, 2012). Na Figura 6, está representado o mecanismo de protonação da lignina em meio ácido, sendo realizado em duas etapas industrialmente.

Figura 6 - Protonação da lignina em meio ácido (I) Primeira precipitação com ácido carbônico; (II) Segunda precipitação com ácido sulfúrico

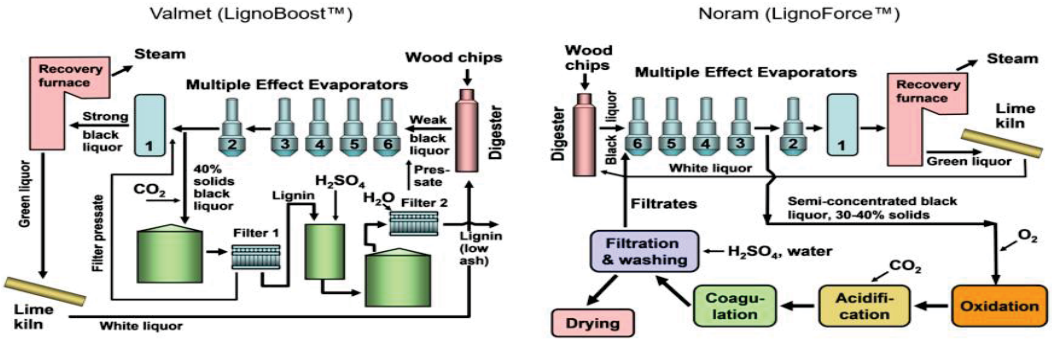


FONTE: Autor (2023)

Industrialmente, o processo de produção de lignina Kraft a partir do licor negro pode ser divido em quatro operações: precipitação, maturação, filtragem e secagem da lignina, como por exemplo as tecnologias comerciais de extração e purificação LignoForce™ e LignoBoost™ que empregam essas etapas para obtenção da lignina, conforme demonstrado na Figura 7. O processo desenvolvimento pela Valmet (LignoBoost™) acidifica o licor negro por meio da combinação de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e gás carbônico (CO_2). Na primeira etapa da extração acontece a reação da lignina presente no licor negro com ácido carbônico, gerado pela dissolução do gás carbônico em água, com o licor negro quente até a faixa de pH 8-9. Após este ajuste de pH a lignina é separada da fase líquida por filtração, ressuspensa em água e acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) para ser novamente filtrada e então lavada com uso de filtros prensa para separação de sólido-líquido, de modo a obter um material homogêneo e com alto teor de pureza (HUBBE *et al.*, 2019).

.

Figura 7 - Processo de produção de lignina Lignoboost x Lignoforce

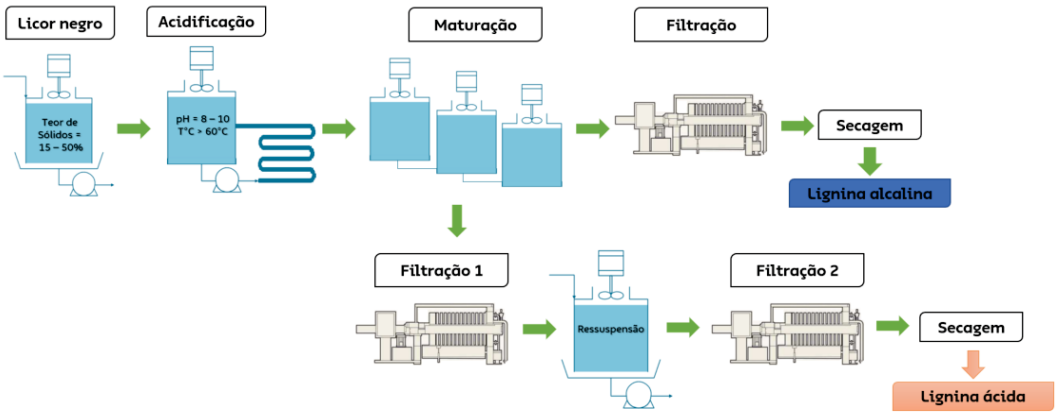


Fonte: Hubbe et al. (2019)

O processo de produção de lignina desenvolvido pela empresa Noram em conjunto com FPInnovations e descrito por (KOISINIK, 2012), se diferencia do LignoBoost™ pela presença de etapa de oxidação do licor negror antes da precipitação ácida, no qual os compostos de que contêm enxofre na forma reduzida são oxidados a compostos inodoros e não voláteis com uso de oxigênio O_2 em temperaturas acima de 70°C .

No Brasil, a empresa Suzano S/A foi a primeira empresa a instalar a única planta industrial de produção de lignina kraft em escala industrial a partir da precipitação do licor negro de eucalipto com capacidade de produção de 20 mil toneladas por ano e marca da lignina Kraft denominado Ecolig, onde comercializa e desenvolve diferentes produtos baseado na lignina. O processo de extração de lignina a partir do licor negro desenvolvido pela Suzano S/A está registrado sob a patente WO2020/243805 (LOBOSCO & FRANCO, 2020), em que compreende as seguintes etapas: precipitação da lignina por acidificação do licor negro, ajuste de temperatura para acima de 60°C, resfriamento, separação e lavagem por deslocamento por troca iônica, sendo esse último aspecto o diferencial da tecnologia. Diferente dos processos LignoForce™ e LignoBoost™, a tecnologia de produção de lignina desenvolvida pela Suzano permite uma flexibilidade de processo podendo produzir ligninas com diferentes especificações.

Figura 8 - Tecnologia de produção de lignina Kraft Suzano SA



Fonte: Autor (2023)

Nos exemplos do documento WO2020/243805 estão exemplificados e apresentados resumidamente na Figura 8, os diferentes processos de precipitação do licor negro com CO_2 variando o pH entre 8 – 10, temperatura de ajuste acima de 60°C e o tempo de maturação de 30 minutos, resfriamento entre 40 – 30°C. Nas etapas de filtração e lavagem da lignina que ocorrem no filtro prensa, a tecnologia desenvolvida relata o uso de solução de sulfato de sódio, água recuperada do processo, e água ajustada com para o meio ácido com ácido sulfúrico. O que difere a tecnologia da Suzano S/A em relação a outros processos de produção de lignina Kraft, é o uso da troca iônica durante lavagem do material, o que permite diferenciação do processo e como consequência um produto com características únicas.

2.3 APLICAÇÕES LIGNINA KRAFT

Atualmente, o desenvolvimento de novas aplicações para introdução da lignina Kraft no mercado, vem ocorrendo através de esforços das indústrias de papel e celulose com o objetivo de agregar valor aos diferentes produtos gerados além da celulose e papel. Empresas como Ingevity, West Fraser, UPM, Suzano, Stora Enso, tem estratégias de tornar a lignina kraft um novo insumo disponível para o mercado para diferentes aplicações, sendo uma matéria-prima renovável capaz de substituir produtos de origem fóssil e no desenvolvimento de novos produtos. Os principais mercados que utilizam lignina kraft são: elastômeros, resinas fenólicas, dispersantes

para construção civil, aditivos para termoplástico e concreto, aglutinantes, materiais refratários, agroquímicos, entre outros, (Dessbesell *et al*., 2020)

2.4 RESINAS FENÓLICAS

2.4.1 Resinas fenólicas: Histórico

O início do desenvolvimento de resinas fenólicas começou em 1872, com estudos conduzidos por Van Bayer da reação entre fenol e formaldeído para produção de um polímero sintético. Mais tarde, no início do século XX, o alemão Leo Baekeland começou produção industrial no ano de 1910 desenvolvimento um processo de polimerização entre fenol e formaldeído com uso de temperatura para produção da resina, dando nome à famosa baquelite, os primeiros polímeros sintéticos que foram comercializados no mundo (KNOP & PILATO, 2013)

Sua aplicação é bem diversificada devido as suas propriedades que estão ligadas à estrutura do polímero. Resinas fenólicas são empregadas em adesivos para madeira, impregnação de papéis, laminados decorativos, componentes da indústria automotiva, materiais refratários, entre outros (Xu *et al*., 2020). A Figura 9 difere as aplicações entre resol e novolaca.

Figura 9 - Aplicações resol e novolaca

Fonte: Autor (2023)

Na indústria madeireira, principalmente no segmento de painéis compensados de madeira e OSB, resina fenólica é amplamente empregada como elemento adesivo para união das lâminas de madeira e na colagem de *flakes* no caso dos painéis OSB. Segundo IWAKIRI (2005), resinas do tipo fenol-formaldeído começaram a ser empregadas a partir de 1930 e uma de suas principais características é sua alta

resistência à umidade, sendo aplicada para painéis classificada como de uso em ambientes externos (BR – *boil resistent*, WBP – *water and boil prof*)

2.4.2 Síntese de resinas fenólicas

Resinas fenólicas são produtos da reação de condensação entre fenol e formaldeído e são classificadas em duas categorias, resol e novolacas. Resinas fenólicas do tipo resol são catalisadas em meio alcalino e possuem uma relação molar (formaldeído/fenol)>1, enquanto novolacas são sintetizadas em meio ácido e sua relação molar (formaldeído/fenol)< 1. Na formação do polímero formado pela reação entre fenol e formaldeído, três etapas são necessárias até obtenção do da resina fenólica na sua aplicação.

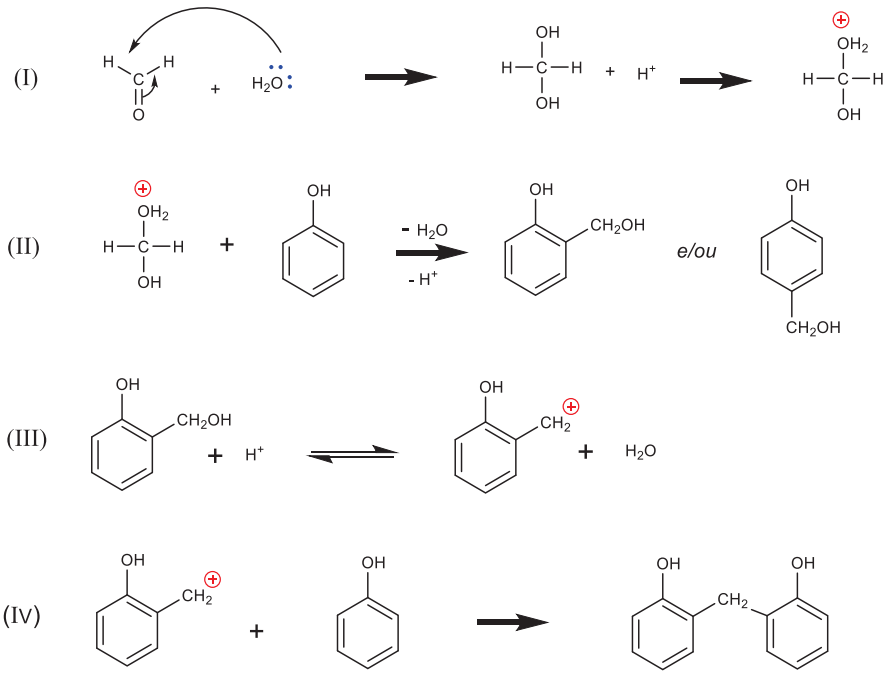
A primeira etapa, se baseia na formação de estruturas hidroximetiladas, produto inicial da reação do fenol com formaldeído. Na segunda etapa, denominada condensação, ocorre o crescimento da cadeia polimérica com formação de um pré-polímero com diferentes cadeias de ramificação, podendo ter estruturas com distribuições de massas moleculares distintas de acordo com a condição de síntese e razão molar. A última etapa é o processo de cura da resina, no qual o pré-polímero fenólico passará por uma transformação química permitindo reticulação com uso de temperatura e catalisador, transformando-se num material termorrígido sendo que a temperatura de reticulação geralmente é superior a 100°C (BORGES, 2004).

2.4.3 Novolaca

Novolacas são produzidas através da reação do fenol com formaldeído em meio ácido, resultando em um produto com alto número do ligações do tipo *orto-orto*, denominadas como “*high-orto novolak resins*” (KNOP; PILATO, 1985). Na síntese de uma novolaca, um dos parâmetros é relação molar de fenol/formaldeído abaixo de 1, ou seja, para cada mol de fenol na síntese, utiliza-se entre 0,5 – 0,85 mols de formaldeído. Para que a reação aconteça em meio ácido, são empregados ácidos sulfúrico, ácido p-tolueno sulfônico e oxálico, sendo este último, o mais empregado na maioria dos processos. O motivo para formação do alto teor de ligações do tipo *orto-orto* está relacionado com os mecanismos envolvidos em meio ácido da reação do

fenol com o formaldeído, conforme mostrado na Figura 10, com as etapas de reação ao longo da síntese da novolaca.

Figura 10 – Mecanismos de reação na síntese da resina novolaca



Fonte: Autor (2023)

Na primeira etapa da reação (I), o formaldeído reage com água, com a formação do metileno glicol, o qual é produto da substituição eletrolítica (hidroximetilação) a partir do formaldeído aquoso (KNOP & PILATO, 2010). Posteriormente, o metileno glicol que está com carga positiva, sendo um eletrófilo, atrairá os elétrons do anel benzênico do fenol para uma substituição eletrolítica nas posições e *orto* e *para* (II)

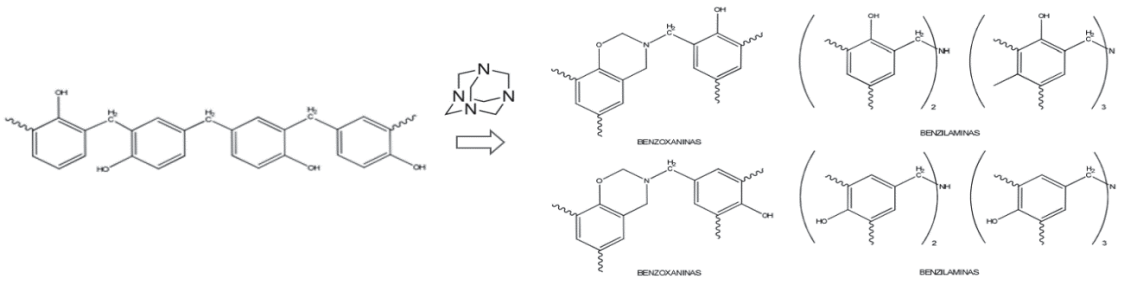
O grupo metilol-fenol é protonado e reage com o fenol, dando origem nas ligações de pontes de metileno (-CH_2-), sendo esse o início da formação do pré-polímero que posteriormente ocorra maior união de estruturas *orto-orto* antes da reticulação da resina (III).

Durante a etapa de condensação da novolaca, um dos pontos de controle e que pode determinar a velocidade da reação bem como o processo de polimerização é o pH, geralmente empregado entre 1,0 – 3,0. Esse controle é realizado em conjunto na etapa de condensação de novolaca, que ocorre com o refluxo do fenol em temperaturas de 95° - 180°C dependendo da formulação da resina.

Quando finalizado a síntese da novolaca, ela ainda necessita de uma etapa posterior para reticular por completo, pois ela por si só, é um polímero termoplástico devido ao seu número de ligações *orto-orto* e *orto-para*. Para que ocorra reticulação da resina durante sua aplicação, além do uso da temperatura é necessário uso de um endurecedor para promover a cura da resina. O agente mais usado é o HMTA (hexametilenotetramina). Normalmente, é empregado em torno de 10% de HMTA para promover a cura da resina (Shudo *et al*., 2015).

O mecanismo envolvido nessa etapa é dividido em duas etapas, sendo a primeira a formação de intermediários como benzoxazinas e benzilaminas, estruturas que tem grupo éter durante primeira etapa de cura (KNOP & PILATO, 2010)

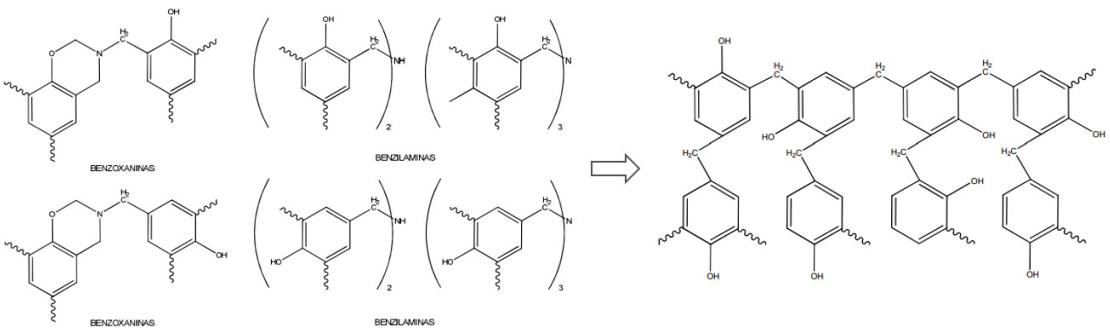
Figura 11 - Mecanismo de formação dos intermediários antes da completa reticulação



Fonte: Autor (2023)

Na segunda etapa de cura, ocorre a decomposição, oxidação e outras reações entre os intermediários em pontes de metileno entre os anéis fenólicos com vários compostos que tem grupos amina, amida, imina, metil-fenol e outros. Após essa etapa, a resina é totalmente curada durante sua aplicação

Figura 12 - Formação da resina novolaca



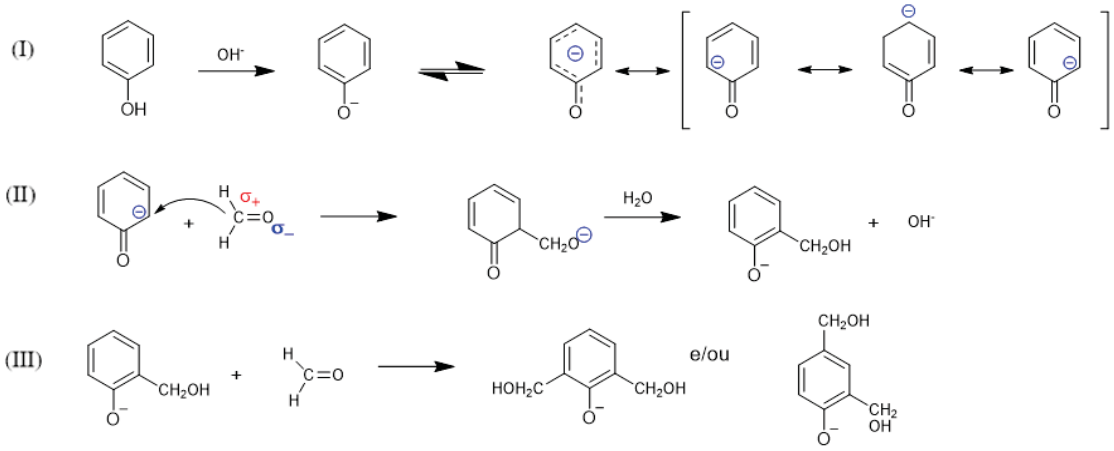
Fonte: Autor (2023)

2.4.4 Resol

Resóis são polímeros fenólicos no qual se emprega excesso molar de formaldeído em relação ao fenol é produzida através da reação do fenol com excesso de formaldeído, podendo variar de 1:1,1 até 1:3,0 de mols de fenol por formaldeído, de acordo com aplicação final. A síntese de um resol é realizada em meio alcalino em duas etapas, onde a primeira etapa consiste na reação para formação de estruturas hidroximetiladas com diferentes graus de ramificação e a segunda etapa a condensação da resina, onde ocorrem as reações de intercruzamento, dando origem a um polímero tridimensional. Diferente da novolaca, a etapa de cura durante aplicação da resina é realizada somente pelo emprego de temperatura. Em alguns casos, podem ser utilizados catalisadores ácidos em conjunto com temperatura, como exemplo uso do ácido sulfônico, segundo (Gardizella *et al*., 2013).

O mecanismo de síntese de um resol é apresentado na Figura 13, sendo que a primeira etapa do mecanismo envolvido é a reação do fenol em meio alcalino, principalmente com utilização de uma solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH) é a formação do ânion fenolato formado pela desprotonação do fenol. A carga negativa gerada no átomo de oxigênio, devido à sua estrutura aromática do fenol está em ressonância nas posições *orto* e *para* do anel fenólico (I).

Figura 13- Mecanismo de formação do anion fenolato e formação de grupos metiol-fenol



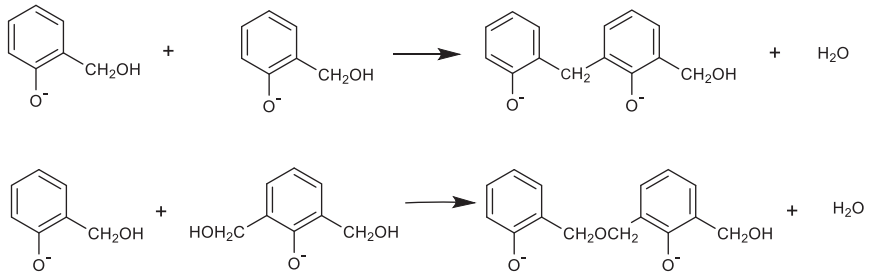
Fonte: Autor (2023)

A etapa seguinte de reação (II e III) é a formação dos grupos mono, di e tri metilol-fenol, através da reação entre o ânion fenolato com o metileno glicol, produto

da reação do formaldeído com água. Nessa reação, conhecida como reação de *Lerderer-Manasse*, definida como condensação do fenol com o formaldeído na presença de base ou ácidos, ocorre a adição do formaldeído majoritariamente na posição para e uma menor porção na posição *orto*. Quando o aníon fenóxido reage com o formaldeído, ocorre uma substituição do íon formil na posição *para.* Outro fator em relação a substituição com ocorrência maior na posição *para*, está relacionado pela quantidade de íons K^{+} e Na^{+} e valores elevados de pH enquanto substituições *orto* são favorecidas por um pH baixo e por cátions bivalentes como o bário (Ba^{+2}), cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}), descrito por (Chen *et al.*, 2018).

Os grupos hidroximetilfenóis são o primeiro produto da reação do fenol com o formaldeído, e numa etapa seguinte, com aumento do pH inicia a condensação desses grupos dando origem a ramificação das estruturas na formação do polímero. Cabe ressaltar, que é gerado água como subproduto da reação de policondensação (SAUNDERS, 1998). Na Figura 14, está representado as reações de condensação entre os grupos metilol fenol.

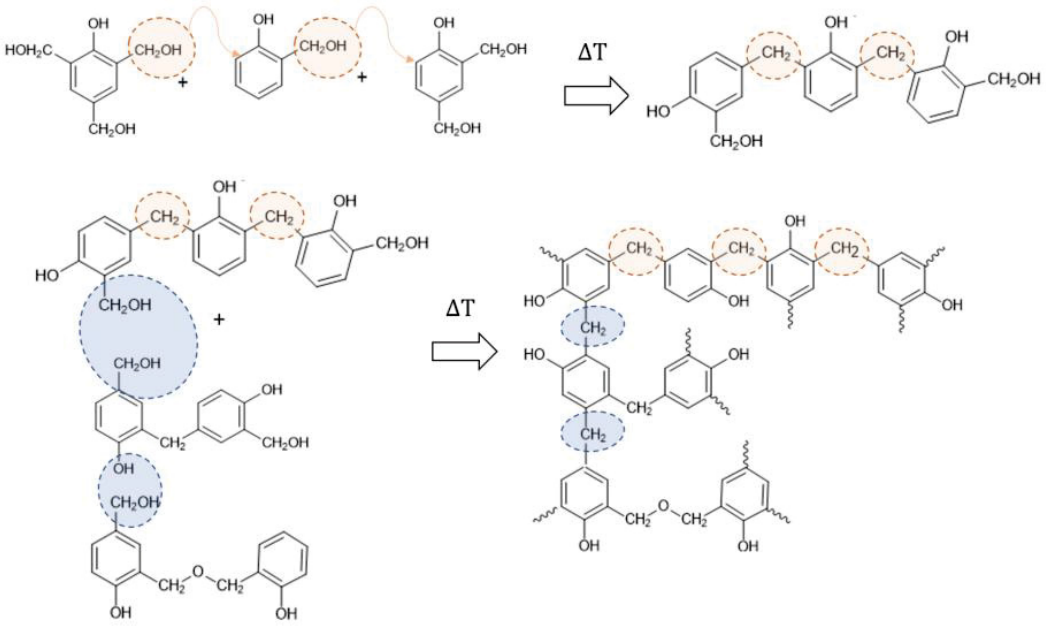
Figura 14 - Condensação de grupos metilol



Fonte: Autor (2023)

A reticulação ou cura de um resol é realizada através do uso da temperatura para transformar a resina em um termorrígido. O excesso de grupos metilóis na estrutura do pré-polímero permite que através do emprego de energia térmica, as cadeias destas macromoléculas se liguem por meio de diferentes tipos de ligações para formação de um polímero termorrígido, representado na Figura 15.

Figura 15 - Mecanismos de reticulação do resol



Fonte: Autor (2023)

Durante o processo de cura, o mecanismo envolvido na reticulação envolve a formação principalmente de ligações metilênicas (-CH_2-) entre as cadeias aromáticas, pois é o ponto de reticulação mais estável termodinamicamente, mas também ocorrem ligações oxo-metilênicas (-O-CH_2-O-), (BORGES, 2004)

As resinas fenólicas do tipo resol, apresentam três estágios até toda reação de reticulação se completar e a resina se transformar em um sólido infusível e insolúvel. Na primeira, etapa, denominada estágio A, após a síntese, a resina formada tem diferentes grupos químicos em sua composição, em forma de dispersão ou solução, estruturas como metilolfenol, pontes de metileno e poliálcoois que não estão ligados entre si, segundo (Thebault *et al*., 2020) e ALVES (2003). Alguns autores não consideram a etapa A como uma etapa de cura, mas sim de formação dos produtos que irão se ligar e curar a resina. O estágio B é uma etapa intermediária até transformação total da resina, no qual se usa temperatura para o promover mudança física inicial da resina, e ela começa a amolecer ficando solúvel apenas em alguns solventes, como fenol, acetona e hidróxido de sódio aquoso. A massa molecular da resina aumenta nessa etapa e seu comportamento reológico começar a passar de viscoso para elástico, o que tem efeito na viscosidade. O último estágio, denominado

C, já ocorreu toda a polimerização da resina e o polímero se torna infusível e totalmente reticulado.

2.4.5 Lignina em resinas fenólicas: Substituto do fenol na síntese

Pela estrutura polifenólica da lignina e associação à estrutura do fenol, uma das primeiras aplicações para o desenvolvimento de produtos para substituição do fenol, na síntese de resinas foi o uso da lignina na produção de resinas fenol-formaldeído para uso em adesivos de produtos de madeira (PIZZI e MITTAL, 2003). Na literatura, são encontrados diversos documento relacionado ao tema da lignina em síntese de resol (DANIELSON & SIMONSON, 1998; ALONSO et al., 2004; THÉBAULT *et al*., 2020).

O trabalho de (DANIELSON & SIMONSON, 1998) relata o uso da lignina de *softwood* na substituição de até 50% do fenol na síntese da resina com razão molar formaldeído/fenol de 1:2, considerando que uma unidade fenilpropano de lignina possui massa molar de 190 g/mol. Ao longo da síntese da resina, foram medidas a viscosidade da resina em função do tempo e os autores concluíram que pela lignina ter uma menor quantidade de sítios ativos em relação ao fenol, foi necessário um maior tempo de reação para atingir um mesmo padrão de viscosidade final da resina. As propriedades térmicas da resina com 50% de lignina comparada à resina fenólica, mostraram similares perfis de cura na faixa de 90 – 220°C para ambas a resinas. Quando analisado a energia liberada durante a análise, os autores encontram que a resina com 50% de lignina em relação ao fenol mostrou metade da energia associada a cura quando comparada à resina fenólica. A diferença de entalpia está relacionada com a reação a condensação da lignina que ocorreu na síntese, em que toda a lignina reagiu com o fenol formando um polímero fenólico contendo macromolécula de lignina Kraft, com menor distribuição de massa molar do que o polímero sintético, o que tem efeito na menor entalpia de cura da resina. Na aplicação da resina em lâminas de *Picea abies*, em produção de painéis compensados com 3 camadas, os autores concluíram que a resina com 50% de lignina apresentou o valor mínimo de falha na madeira medido visualmente com 85% percentual de fibras para atingir valores similares à resina fenólica, são necessário tempos mais longos e maiores temperaturas de prensa para atingir valores iguais à uma resina comercial.

Loureçon *et al*. (2020) avaliaram a precipitação de licor negro de *hardwood* e *softwood* em diferentes valores de pH e sua utilização em síntese de adesivo para madeira através uma prévia modificação da lignina antes da síntese realizada no mesmo balão da resina. No estudo, foi avaliado a hidroximetilação da lignina para formação de um pré-polímero antes da adição do fenol para formação da resina lignofenólica. A lignina foi misturada com hidróxido de sódio em uma razão 1:0,65 e formaldeído foi adicionado baseado na quantidade de sítios reativos da lignina calculados por ^{31}RMN, expressos em mmol/g. Essa mistura ficou em agitação entre 4 – 6 horas a 60°C. Após o período, foi adicionado fenol e mais uma alíquota de hidróxido de sódio para formação da resina fenólica. Os resultados de caracterização das resinas mostram que o pH ficou entre 11 – 12 e tempo de gel entre 31 – 43 minutos, diferente da especificação usada no mercado brasileiro onde tempo de gel precisa apresentar cura entre 6 – 11 minutos, (ABIMCI, 2013). A distribuição da massa molar das resinas, quando comparada à resina fenólica sem lignina e com lignina de *softwood*, mostrou diferença na massa molecular numérica. Para resina com lignina de *hardowood* entre pH 3, 5 7 e 9 as respectivas massas molares 2103, 2287, 2247 e 2369 g/mol comparadas com *softwood* de 5179 g/mol e resina padrão de 4782 g/mol. As resinas sintetizadas com lignina proveniente de *hardwood* apresentaram uma distribuição de massa molar menor comparada a resina fenólica produzida com *softwood*. No entanto, Loureçon *et al*. (2020), comentam que quando comparado o uso de ligninas de *hardwood* e *softwood* outros fatores como mobilidade da lignina, massa molar são fatores tão importantes quanto sítio a quantidade de sítio reativos para síntese de resinas fenólicas (BALKSHIN; CAPANEMA, 2015). A avaliação da resina com 50% de substituição de fenol por lignina foi realizada através no equipamento ABES (*Automated Bonding Evaluation System*) em lâminas de *Betula pendula*, com dimensões de 20 x 150 x 0.08 mm (largura, comprimento e espessura respectivamente) com aplicação de 237 g/m² de resina. Os autores realizaram o teste de cisalhamento utilizando diferentes tempos de prensagem (45, 90, 180, 300, 480 s) a 150°C com 2 MPa de pressão. Os resultados obtidos mostraram por uma comparação de média de *Tukey*, que os valores de cisalhamento da resina com 50% de lignina precipitada em pH 5 é estatisticamente igual à resina referência e superior à resina com 50% de lignina de *softwood* na condição de 180 segundos de prensa, mostrando que o potencial uso da lignina de *hardwood* como matéria prima de

substituição ao fenol e que confere mesmas propriedades mecânicas em produtos de madeira.

Galdino *et al*. (2023), avaliaram o uso da rota de fenolação lignina de *hardwood* antes da síntese de uma resina para colagem de tábuas de Pinus. A fenolação da lignina foi conduzida da mistura do fenol com lignina variando a concentração de 10 até 50% (lignina/fenol) mantida em banho com aquecimento por 1 hora a 40°C. A síntese da resina foi realizada com adição de fenol, hidróxido de sódio, formaldeído, metanol e as ligninas fenoladas com objetivo de redução do fenol na síntese da resina. Os resultados das propriedades físico-químico das resinas mostraram diferenças no pH, teor de sólidos, viscosidade e tempo de gel, sendo mais pronunciado o aumento de viscosidade e tempo de gel da resina com 50% de lignina fenolada comparada à resina padrão. Os resultados de DSC mostraram que as resinas sintetizadas com lignina fenolada promoveram redução da temperatura inicial de cura e da temperatura máxima, indicando que as resinas com lignina possuem uma condensação mais rápida quando comparada à resina padrão. Os autores não detalham a discussão dos valores de entalpia (ΔH), fator importante que está relacionada à quantidade de energia aplicada para reticulação da resina. Nos dados apresentados, todas as resinas apresentaram maiores valores de entalpia, outro indicativo que para curar resinas com lignina é necessário uso de maiores tempos de prensa e temperatura quando aplicada como adesivo em painéis de madeira. Na aplicação dela na colagem de Pinus foram utilizados 180 g/m² de adesivo em uma única linha. Os painéis foram prensados com 0,7 MPa a 180°C por 6 minutos. A avaliação do comportamento mecânico dos adesivos demonstrou que apenas a resina com 10% de lignina fenolada obteve um menor resultado mecânico do que a resina referência. Os autores ainda atribuem a diferença de cisalhamento pelas diferenças dos pH entre as resinas, sendo que maiores teores de lignina o pH das resinas ficou na faixa de 11,3 – 11, 7, diferente da resina comercial e da resina com 10% de lignina, com pH abaixo de 10,5. os autores concluíram que a rota de fenolação pode ser ferramenta para aumentar adesividade da resina com lignina quando compara à uma resina comercial. No entanto, no trabalho não foi realizado nenhum teste de cisalhamento nos painéis de madeira em condições úmidas, o que pode mudar a conclusão técnica e direcionar o resultado para melhoria na formulação da resina com lignina. Ainda que os trabalhos demonstrem viabilidade técnica do uso da lignina como substituo de fenol na síntese,

é necessário conhecer as condições de aplicação da resina em painéis para garantir que a resina possa apresentar uma boa performance na aplicação

2.4.6 Lignina em resinas fenólicas: Substituição de sólidos de resina

Uma outra abordagem para uso da lignina dentro do universo de resinas fenólicas, é o seu uso como substituto direto de resina fenólica ao invés de ser uma matéria-prima para síntese do material podendo ser uma incorporação física ou em resinas líquidas.

HSE e HONG (1989) realizaram incorporações de 75 partes de lignina hidroximetilada com 25 partes em dois grupos de resinas fenólica, sendo o primeiro com variação na relação molar formaldeído/fenol e o segundo com diferença na relação molar hidróxido de sódio/fenol. Os resultados encontrados mostraram que incorporações da lignina hidroximetilada com resinas fenólicas com elevadas razões molares são as que apresentaram menor tempo de gel, sendo essa a única propriedade que teve diferença significativa. Quando aplicada 5% de massa seca de resina na produção de painéis OSB, mantendo a proporção 75/25, para resina sintetizada com variações entre as relações molares, os melhores resultados de tração perpendicular, MOR, MOE na condição seca foram para as resinas com maiores razões molares (3 – 3,5 mols de formaldeído para 1 mol de fenol). Nas propriedades físicas como absorção de água e inchamento em espessura não houve diferença significativa para os tratamentos. Quando a lignina hidoximetilada foi incorporada nas resinas com variação na relação molar NaOH/fenol, foi observado o mesmo padrão, quanto maior a quantidade de NaOH, maiores os valores propriedades mecânicas do painel OSB. O estudo pelos autores indica possibilidade de altos teores de até 50% de lignina modificada como potencial substituto de resina fenólica para aplicação como adesivo em painéis OSB.

Kuo *et al*., (1991) avaliaram a substituição de resina fenólica na produção de painéis OSB por lignina kraft de *softwood* hidrolisada em meio alcalino seguida por uma modificação através da hidroximetilação com o formaldeído. No estudo, os autores avaliaram diferentes condições de hidrólise alcalina da lignina variando quantidade de hidróxido de sódio, temperatura e tempo de reação. Os produtos da hidrólise foram isolados e caracterizados, sendo posteriormente submetidos a uma

etapa adicional de hidroximetilaçao com formaldeído, pois o intuito era analisar a performance da lignina hidrolisada e hidroximetilada para uso como substituto parcial de resol. Em diferentes condições de hidrólise alcalina da lignina, os autores avaliaram pH, viscosidade *brookfield* e teor de sólidos e observaram que um dos fatores que aumenta consideravelmente a viscosidade da lignina modificada é teor de hidróxido de sódio empregado, conforme demonstrado em experimentos com pH de 13,5, que pode levar a formação de espécies de alta massa molar, detectado através da análise de distribuição de massa molar do produto hidrolisado. A caracterização da lignina hidrolisada através de ^{1}H-RMN mostrou que condições de hidrólise com maior severidade (temperatura, NaOH e tempo) aumentam o conteúdo de hidroxilas fenólicas, o que é positivo para uso da lignina como adesivo em substratos de madeira. Já para lignina que passou pelas duas etapas, hidrólise alcalina e hidroximetilação, os dados de ^{1}H-RMN mostram incremento de hidroxilas que ocorre através da reação do formaldeído com a lignina. No entanto, não é verificado um aumento significativo do conteúdo de grupos metilóis na estrutura da lignina hidrolisada, quando comparada à lignina original. Chen *et al*., (1985) descrevem que somente aproximadamente 50% das unidades de guaiacila com a posição C5 livre saõ efetivamente hidroximetiladas na reação com formaldeído. Na avaliação da como adesivos para uso em painéis OSB, foram utilizados para substituição da resina fenólica e substituição do fenol na síntese um teor de 50% de lignina hidrolisada seguido por hidroximetilação. No preparo do adesivo com lignina, foram misturados 250 g de lignina modificada com 250 g de uma resina comercial, misturada por 10 minutos e sendo ajustado com NaOH para apresentar uma viscosidade *brookfield* menor que 500 cP. A síntese da resina lignofenólica utilizando uma razão molar formol/(fenol+ lignina) de 1,5 e tempo de condensação 1 h numa faixa de temperatura entre 70 – 75°C, com a resina sendo finalizada com viscosidade abaixo de 500 cP e teor de sólidos de 45%. Os dois materiais foram utilizados para produção de painéis OSB, sendo empregado 7% das resinas em base seca, produzindo painéis com densidade de 0,7 g/cm³ prensados a 175°C por 10 minutos. Na avaliação das propriedades mecânicas dos painéis, comparando lignina como adesivo na formulação da resina e resina lignofenólica, os valores de MOR e MOE ficaram semelhantes, sendo a maior diferença nos valores de tração perpendicular, ambas inferiores à resina comercial. Quando comparado o uso de lignina hidrolisada e lignina

hidrolisada seguida por hidroximetilação, os autores observaram melhores resultados para uso da lignina modificada por duas etapas. De forma geral, ainda a rota de síntese da resina lignofenólica foi a que teve melhor performance nas propriedades mecânicas dos painéis, sendo ainda necessário estudos para otimização e combinação do uso da lignina incorporada direta na resina, o que pode trazer vantagem operacional ao invés de uso na síntese.

2.5 USO DE RESINA FENÓLICA NA COLAGEM DE PAINÉIS COMPENSADOS DE MADEIRA

Os painéis compensados de madeira podem ser definidos como um conjunto de lâminas de madeira sobrepostas entre si em sentido cruzado, as quais são unidas por uso de resina fenólica ou uréica, através do uso de temperatura e pressão para promover adesão da madeira com resina IWAKIRI (2005). Na produção dos painéis, geralmente emprega-se uma quantidade ímpar de lâminas, variando de 3 até 11 camadas. As aplicações dos painéis compensados de madeira são diversas, sendo destinadas para uso na construção civil, indústria moveleira, naval, embalagens, entre outras.

A resina é um componente fundamental, tendo em vista ser responsável pela ligação entre as peças de madeira e a transferência de tensões geradas na linha de cola durante a sua utilização, além da participação, significativa, na composição de custos de produção (IWAKIRI *et al*., 2000).

Baldin (1995), relata que a colagem com uso de resina fenólica em painéis compensados possui algumas características como: cura da resina para colagem com temperaturas acima de 140°C, e com resistência a água. A formulação de um adesivo, que engloba água e farinha de trigo misturados com a resina fenólica é definida de acordo com a função dos níveis de qualidade do compensado IWAKIRI (2005). No preparo do adesivo podem sem controladas algumas variáveis antes da aplicação na madeira, como a viscosidade e o teor de sólidos na batida de cola, os quais tem impacto direto nas questões de colagem.

Algumas variáveis têm influência direto sobre as propriedades mecânicas dos painéis e que estão correlacionadas com questão da interação adesivo substrato, ligadas diretamente a resina fenólica empregada. Segundo KAMKE & LEE (2007), a distribuição de massa molar da resina, viscosidade, teor de sólidos e tensão superficial

da interface com a madeira influenciará na penetração do adesivo dentro da estrutura e podem ter impacto na qualidade da colagem. Gollob *et al*., 1985, relataram que o desempenho de resinas fenólicas na penetração em lâminas de Douglas-fir está diretamente correlacionado com questão de massa molar das resinas. Formulações com maiores massa moleculares tendiam a secar superficialmente sem penetração na madeira ocasionando uma secagem sem entrar na estrutura da lâmina, influenciando performance do material. Por outro lado, resinas com uma distribuição de massa molar reduzida tendem a penetrar excessivamente na madeira, deixando a superfície sem adesivo e ocasionando falha na linha de colagem do substrato.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

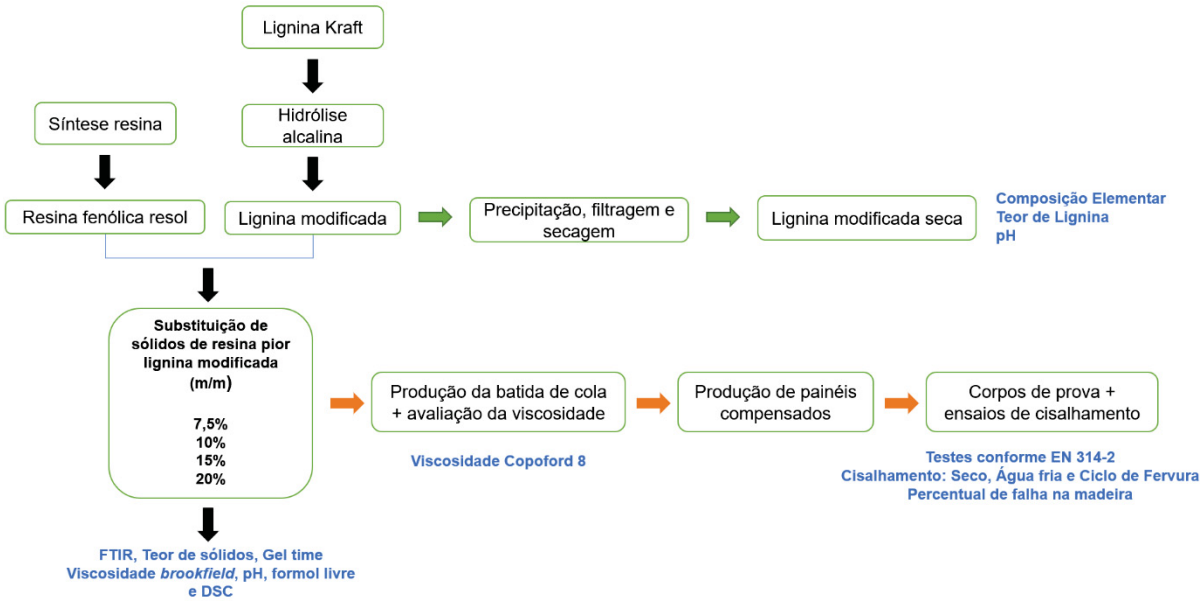
3.1 MATERIAL

Para a condução dos experimentos foi empregado Lignina kraft da empresa Suzano S/A, isolada e purificada a partir do licor negro do eucalipto, cujo aspecto físico do material é um pó fino com teor de sólidos acima de 95%, pH entre 3 – 5 e teor de cinzas < 5%.

3.2 FLUXOGRAMA DO TRABALHO

A descrição dos processos encontra-se na Figura 16 abaixo, onde são descritos as etapas e análises da realização do trabalho.

Figura 16 - Fluxograma do trabalho



Fonte: Autor (2023)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA

3.3.1 pH da Lignina kraft

O pH da lignina foram realizadas utilizando-se o pHmetro modelo 913 da Metrohm, calibrado e verificado com padrões de referência. Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 5,0 g de amostra e 50 mL de água desmineralizada e, então, a solução foi mantida sob agitação constante por cinco minutos à temperatura ambiente. Em seguida, os eletrodos foram imersos na solução e a medida realizada em triplicata.

3.3.2 Determinação do teor total de lignina

A lignina total, formada pelas frações solúvel e insolúvel em ácido sulfúrico a 72%, foi determinada de acordo com a norma NREL/TP-510-42618 empregando um procedimento clássico de hidrólise em duas etapas. Após a hidrólise em ácido sulfúrico 4%, as ligninas solúvel e insolúvel em ácido foram separadas por filtração em cadinhos Gooch de porosidade média. A lignina presente no filtrado (solúvel) foi quantificada espectroscopicamente por absorção na região do ultravioleta (215 nm) e a lignina retida no cadinho (insolúvel) foi determinada por gravimetria após secagem em estufa a 105 °C (SLUITER et al., 2012).

3.3.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas das amostras de lignina foram conduzidas utilizando-se uma mufla CEM *Phoenix Airwave*. Primeiramente, os cadinhos de porcelana foram calcinados na mufla por 3 horas a 575 ºC. Em seguida, foram pesadas, cerca de 2 g de amostra, em base 31 seca, em balança analítica, e transferidas para o cadinho de porcelana previamente tarado. Os cadinhos foram então colocados na mufla à temperatura de 575 ± 25 ºC por um período de 4 horas. Posteriormente, o equipamento foi desligado e esperou-se atingir a temperatura de 105 ± 3 ºC para transferência dos cadinhos para um dessecador. Após atingir a temperatura ambiente, o teor de foi determinado pela diferença de massa final e inicial.

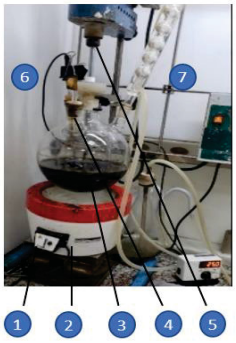
3.3.4 Análise Elementar: Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio

A composição elementar da lignina e lignina modificada foi realizada em analisador elementar da marca Leco CHN 628. Foram utilizados 0,20 g de amostra para as análises que são baseadas na queima do material a ser analisado para a determinação das quantidades de carbono, enxofre, hidrogênio e nitrogênio; a quantidade de oxigênio é obtida por diferença entre os componentes.

3.4 SÍNTESE DA RESINA FENÓLICA

Em um balão com capacidade de 5 L, acoplado com sistema de manta de aquecimento foi produzida a resina fenólica do tipo resol com razão molar formaldeído/fenol de 2,34 conforme Figura 17. O processo de síntese iniciou-se com adição de água, solução de hidróxido de sódio 50%, glicerina e fenol. A temperatura da reação foi aquecida para 90°C e mantida por 10 minutos. Em seguida, foi resfriada para 65°C e o formaldeído foi adicionado em até 1 hora, mantendo-se a temperatura reacional de 65ºC ± 3ºC. Novamente, a temperatura foi incrementada para 86ºC e iniciou-se o processo de condensação da resina, com o objetivo de atingir uma viscosidade Copo Ford de até 21 segundos de tempo de escoamento. Após a primeira etapa, a reação foi resfriada para 70 ± 2 ºC e uma segunda alíquota de NaOH 50% foi realizada com aumento da temperatura para 84°C. Na segunda etapa de condensação da resina atingiu-se uma viscosidade copoford de 34 segundos e a reação foi resfriada para 65°C. Na etapa de finalização, foram adicionados ureia e cloreto de sódio. A resina foi resfriada para 25°C, armazenada em potes plásticos e realizada análises de qualidade do material.

Figura 17 - Balão de laboratório para síntese da resina fenólica: (1) Elevador de bancada, (2) Manta de aquecimento, (3) Balão volumétrico de 5 L, (4) Dosagem dos reagentes, (5) Agitador mecânico, (6) Termômetro e (7) Condensador



Fonte: Autor (2023)

3.5 SÍNTESE DA LIGNINA MODIFICADA

A lignina modificada foi produzida em balão de 5 L, acoplado com sistema de manta de aquecimento foi produzida a lignina solubilizada em solução de hidróxido de sódio 50% conforme Figura 18. O processo iniciou-se com adição de água no balão em temperatura ambiente, seguido pela adição de Lignina Kraft em até duas horas, com agitação de 300 rpm. O processo foi mantido em agitação por 30 minutos e foi adicionado NaOH 50% para que o pH da modificação atingisse 13 – 13,5. O sistema foi aquecido para 80°C e mantido por 2 horas. Após completar o tempo de reação, foi acoplado um sistema para destilação com uso de condensador e vácuo. A destilação ocorreu com pressão de 200 mmHg até que a viscosidade *brookfield* do material atingisse uma faixa de 400 – 1600 cP a 25°C. Após atingir o valor de viscosidade, a reação foi resfriada para 50°C e foi descarregada em peneira com 66 mesh. O material foi resfriado par 25°C e então foram realizada análise do teor de sólidos, viscosidade *brookfield* e pH.

Figura 18 - Processo ilustrativo da síntese da lignina modificada. Balão de laboratório para síntese da resina fenólica: (1) Elevador de bancada, (2) Manta de aquecimento, (3) Balão volumétrico de 5 L, (4) Dosagem dos reagentes, (5) Agitador mecânico, (6) Termômetro

Fonte: Autor (2023)

3.6 PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA MODIFICADA PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A lignina modificada por hidrólise alcalina foi precipitada com uso de ácido sulfúrico 30% até que atingisse um pH entre 2,5 – 3,0. O processo de precipitação foi realizado em um béquer de 5 L com adição de ácido sulfúrico aos poucos e com monitoramento do pH. Após atingir o valor do pH, o material foi filtrado em um kitassato e lavado com água em excesso. A lignina modificada foi seca em estufa por 24°C a 40°C e caracterizada através das análises físico-químicas previamente descritas.

3.7 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA RESINA: SUBSTITUIÇÃO DE SÓLIDOS DA RESINA POR LIGNINA MODIFICADA

A substituição parcial da resina fenólica pela lignina modificada foi realizada um em um béquer de 2 L. Uma quantidade conhecida de resina foi adicionada no béquer e foi adicionada a lignina modificada com 500 rpm com o objetivo de avaliar os diferentes teores de substituição: 7,5%, 10%, 15% e 20% em base sólida. O material foi homogeneizado por 30 minutos e as propriedades físico-químicas da resina foram medidas com intuito de avaliar efeito da lignina na substituição de resina.

3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS RESINAS

As resinas foram caracterizadas utilizando métodos convencionais utilizados para controle de qualidade de fabricação de resinas, além da análise de DSC.

- Viscosidade Brookfield – Resina estabilizada a 25 °C e medição utilizando viscosímetro Brookfield LVDVI+ com *spindle* n°3 com 60% de potência do motor
- pH – Resina estabilizada a 25°C e realizada medição com pHmetro digital.
- Tempo de gel – 1,5 g de resina a 25°C foram adicionadas em um tubo de ensaio com 5 cm desta mistura inserida em um banho de glicerina a 121°C. Realizada agitação manual com haste metálica e foi cronometrado o tempo até que a resina se transformar em um sólido infusível (ponto de gel).
- Formaldeído livre – 1 g de resina fenólica foram adicionados em 50 mL de metanol até dissolução completa. O pH foi ajustado para 3,5 com adição de HCL 0,5 N e foram adicionados 25 mL de cloridrato de hidroxilamina a 10% em agitação e cronometrado 10 minutos. Em seguida, foi realizado titulação com adição de hidróxido de sódio 0,5 N foi usado para ajustar o pH até 3,5
- Teor de não voláteis - O teor de sólidos não voláteis das resinas foi determinado como descrito pela norma ASTM D1490-01 em que 1 g de resina foi seca a 105 °C durante 3h em estufa com circulação de ar. A análise foi realizada em triplicata.

3.9 DSC – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas em equipamento DSC Discovery (TA Instruments, New Castke, USA). A rampa de aquecimento foi de 25 a 300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em

atmosfera de nitrogênio (N_2) comprimido com fluxo de gás de 50 mL/min. Para os ensaios, 3 a 6 mg de resina foram inseridos em cadinhos de alumínio com tampa sem *pin hole*, hermeticamente fechados. Os parâmetros da curva de DSC: *Tonset*, *Tpeak*, ΔT e ΔH foram determinados através do programa do equipamento. Inicialmente foi traçada uma linha de base , a partir da qual se determinou a temperatura inicial (Ti) e a temperatura final (Tf) do processo de cura. A integração da área do pico representa o calor total (ΔHT) envolvido na reação expresso em J/g.

3.10 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR-ATR): Os ensaios de FTIR foram realizados em espectrofotômetro Bruker Tensor 37 (TA Instruments, New Castke, USA), em modo de absorbância com 64 varreduras (scans) e resolução de 4 cm-1,no intervalo de comprimento de onda entre 400 a 4000 cm^{-1}.

3.11 AVALIAÇÃO DA CURA DAS RESINAS E GRAU DE RETICULAÇÃO

As misturas resina/lignina foram curadas de acordo com à norma ISO 8987:200). Foram utilizadas 10 g de cada mistura submetidas em um chapa a 154°C para que a se transformarem em um polímero termorrígido (resina termofixa) em uma por 5 minutos. Após o processo de cura, as misturas foram submetidas à análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC), de modo a checar se todo o material havia curado. O grau de reticulação do processo foi determinado através da equação:

$$\alpha = 100 - \frac{\Delta H_{pós-cura}}{\Delta H_{cura}}\ x\ 100$$

onde alfa (α) é o grau de cura (%), ΔH_{cura} é a entalpia na etapa de cura da resina ($\Delta H_{pós-cura}$ a entalpia após cura do material em chapa a 154°C

3.12 PREPARO DOS ADESIVOS (BATIDA DE COLA)

A formulação dos adesivos com as diferentes resinas está apresentada na Tabela 1. O preparo do adesivo iniciou-se com adição da resina e lignina modificada em uma batedeira, seguido pela adição da farinha de trigo com agitação manual e por

último adição de água. A mistura foi mantida em homogeneização por 10 minutos até que atingisse uma viscosidade copoford 8 entre 90 – 120 segundos. Para produção de 3 painéis compensados por resina, foram preparados 650 g de adesivo para aplicação.

Tabela 1 - Composição das batidas de cola para aplicação em painéis compensados

Resina	Teor de Resina (%)	Teor de água (%)	Teor de farinha (%)	Teor de lignina (%)
Referência	30,00	56,00	14,00	0,00
7,5% Lignina modificada	28,02	54,72	15,00	2,26
10% Lignina modificada	27,26	53,72	16,00	3,01
15% Lignina modificada	25,50	54,50	15,50	4,50
20% Lignina modificada	24,00	54,00	16,00	6,00

FONTE: Autor (2023)

3.12.1 Cinética da batida de cola

Para monitoramento da alteração da viscosidade em função do tempo qual foi adicionado, 600 g da batida de cola preparada foi adicionada a um béquer e ajustada à temperatura em um banho termostático para 25 ºC. A batida de cola foi adicionada no viscosímetro Copo Ford 8, com abertura de 8 mm, já nivelado, tampando o orifício de escoamento do viscosímetro. Com um bastão de vidro, a resina foi nivelada ao limite do viscosímetro, deixando-a escoar pelo orifício do recipiente, acionando o cronômetro que foi pausado quando o orifício de escoamento do viscosímetro ficou visível pela parte de dentro do mesmo e em seguida foi anotado o tempo.

3.13 PRODUÇÃO DOS PAINÉIS COMPENSADOS DE MADEIRA

Os painéis compensados foram produzidos com 5 lâminas industriais de *Pinus spp.,* com dimensões de 500 x 500 x 3,0 mm (comprimento, largura e espessura respectivamente), produzindo um painel com espessura final de 15 mm. O preparo do adesivo foi gerado com uso da resina fenólica, farinha de trigo comum, lignina modificada e água, gerando um adesivo com teor de sólidos de 30% para todas as resinas: resina fenólica referência, 7,5, 10, 15 e 20% de lignina modificada (m/m de

sólidos de resina de acordo com fluxograma da Figura 18. Para cada condição de resina, foram produzidos painéis em triplicata. A análise estatística dos dados de resistência de linha de cola e percentual de falha na madeira foi realizada no *Software* Minitab, utilizando *Anova* de Tukey para comparação de médias a 95% de confiabilidade.

Figura 19 - Fluxograma produção de painéis compensados

Lâminas de *Pinus spp* com dimensões de 500 x 500 x 3,0 mm; (B) Preparo da batida de cola com adição de farinha, água e resinas com 30% de teor de ativo; (C) Aplicação de 180 g/m² de adesivo por lâmina; (D) Etapa de prensagem (frio e quente); (E) Painel compensado

Fonte: Autor (2023)

Os parâmetros utilizados na confecção dos painéis foram realizados no laboratório de painéis de madeira na Suzano S.A conforme Tabela 2

Tabela 2 - Parâmetros de produção dos painéis compensados

Parâmetro	Valor
Gramatura do adesivo	180 g/m²
Temperatura de prensagem	165°C
Pressão na prensagem a quente	12 kgf/cm²
Tempo de prensagem quente	15 minutos
Tempo de prensagem frio	10 minutos
Pressão a frio	8 kgf/cm²

Fonte: Autor (2023)

3.13.1 Avaliação mecânica dos painéis compensados

O cisalhamento por tração na linha de colagem e percentual de falha na madeira foi realizado conforme as normas técnicas europeias que estabelecem critérios de qualidade para painéis compensados (EN 314-1 2004; EN 314-2 1993). Para determinação do cisalhamento de linha de cola das amostras dos painéis, foi utilizada uma máquina universal de ensaios do tipo EMIC 23-200 equipada com célula de carga de 2000kgf .A amostragem foi realizada retirando-se 75 corpos de prova por painel de cada condição, sendo que:

- 25 corpos de prova para análise em condição seca;
- 25 corpos de prova para o pré-tratamento de imersão durante 24h em água a 20ºC ± 3ºC;
- 25 corpos de prova para o tratamento de imersão durante 4h em água em ebulição, seguida de secagem em estufa com circulação de ar, a 60ºC ± 3ºC por 18 horas, seguida de imersão em água em ebulição durante 4h, seguida de resfriamento em água a 20ºC ± 3ºC durante pelo menos 1h para a temperatura estabilizar em torno de 20ºC

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROPRIEDADES DA LIGNINA MODIFICADA NÃO PRECIPITADA

As propriedades físico-químicas da lignina modificada em meio alcalino estão resumidas na Tabela 3. O processo empregado para síntese da lignina meio alcalino promove uma mistura viscosidade entre 400 – 1600 cP com um teor de sólidos próximo a de uma resina fenólica usada para aplicação em madeira, que pode variar de 48 até 52%

Tabela 3 – Resultados da lignina modificada

Propriedades	***Valor***
Teor de sólidos (105ºC/3h)	*47,6%*
pH	*13,6*
Viscosidade	*977 cP*

Fonte: Autor (2023)

Os resultados obtidos são atribuídos aos parâmetros utilizados no preparo da lignina modificada na presença de hidróxido de sódio concentrado. Ao longo do desenvolvimento, foram avaliadas condições de dispersão sem uso da temperatura, mas com grande efeito em aumento de viscosidade na finalização do processo, ficando acima de 2000 cP e que inviabilizaria o uso dela quando misturada com a resina fenólica.

De acordo com Melro (2020), com o aumento da concentração de lignina leva consequentemente a uma maior viscosidade do sistema, sendo que para altas teores de lignina (30 e 40%), na faixa de dissolução completa, o aumento da concentração de hidróxido de sódio induz uma menor viscosidade da solução. Os autores argumentam que uma possível razão seria que o aumento da concentração de íon sódio leva a ocultação/diminuição/bloqueio das forças eletroestáticas repulsivas da lignina, levando a um colapso de cadeias e uma diminuição do raio hidrodinâmico, reduzindo o embaralhamento da cadeia e consequentemente a viscosidade.

Contudo, soluções alcalinas com teores superiores a 40% de lignina tem um aumento exponencial de viscosidade (acima de 10.000 cP), como reportado por Adam (1979) e dispersões concentradas como a produzida nesta pesquisa são interessantes quando se pretende substituir resina fenólica, conforme especificação de mercado, já relatada anteriormente. O método de produção, que emprega a combinação de

temperatura e vácuo permite um controle do processo de viscosidade o que permite maior flexibilização do teor final similar ao de uma resina fenólica, mesmo com elevadores teores de lignina, se diferenciando do que é citado na literatura.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS LIGNINAS

Na Tabela 4, são apresentados os resultados comparativos das propriedades da lignina antes e depois do processo de modificação

Tabela 4 - Comparativo das propriedades da lignina antes e depois da modificação química

Amostra	*Teor de Carbono (%)*	*Teor de Hidrogênio (%)*	*Teor de Oxigênio (%)*	*Lignina total (%)*	*Teor de Cinzas (%)*	*pH em 10% de sólidos*
Lignina Kraft	60,34 ± 0,25	6,33 ± 0,12	33,14 ± 0,35	93,91 ± 0,33	1,66 ± 0,37	3,02
Lignina Kraft Modificada	58,40 ± 0,54	5,89 ± 0,27	35,52 ± 0,19	79,55 ± 0,57	7,25 ± 0,74	3,21

FONTE: Autor (2023)

Os resultados da análise elementar mostraram que os teores dos principais componentes, carbono, hidrogênio e oxigênio mantiveram valores semelhantes à lignina Kraft, de modo que alterações estruturais significativas não ocorreram ao longo do processo de modificação, como por exemplo, desmetoxilação do anel fenólico da lignina.

É importante ressaltar que a lignina modificada foi precipitada em meio ácido para realização da sua caracterização. O elevado teor de cinzas pode ser atribuído à neutralização do hidróxido de sódio com ácido sulfúrico, gerando sulfato de sódio como subproduto e para diminuir este teor de cinzas, uma condição de lavagem do material precipitado pode ser otimizada, contudo, este não era o objetivo do presente trabalho. Albertassi (2019) realizou análise elementar de lignina Kraft de eucalipto e observou teores similares ao encontrado no trabalho, com teor de carbono de 62,8%, hidrogênio de 5,23% e oxigênio de 28,4%.

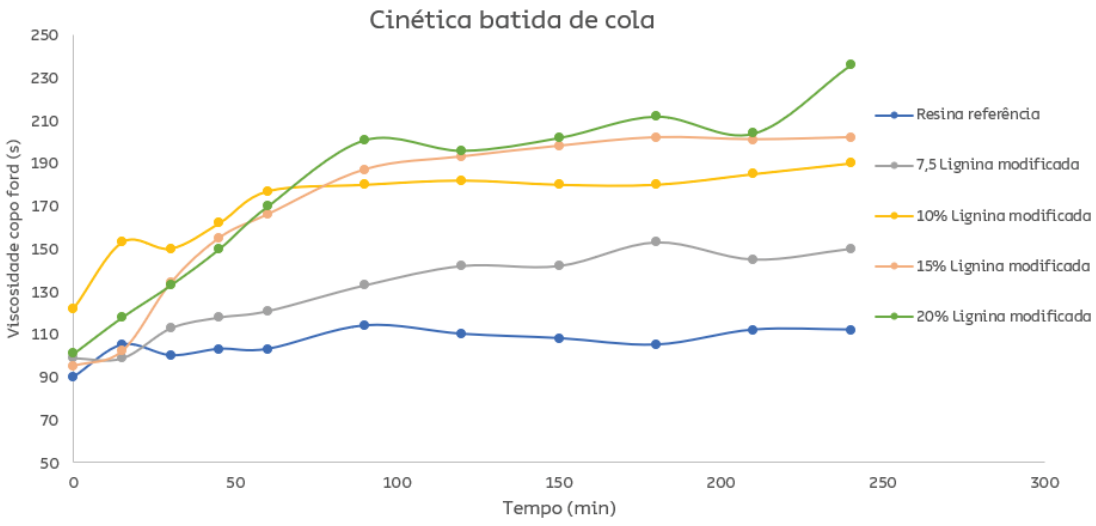
Quando comparado os teores de lignina total entre as amostras iniciais e modificada, observa-se que a lignina modificada tem um valor inferior a amostra de

lignina Kraft inicial. Este fato pode estar relacionado com o processo de modificação química com hidróxido de sódio, onde podem ocorrer clivagens na estrutura da lignina através rompimento ligações ß-O-4, sendo visualizado pelo menor teor de lignina total da lignina modificada, como abordado por Junior (2020), no qual é descrito o mecanismo de fragmentação da lignina. Uma hipótese que precisa ser investigada a partir dos resultados obtidos, seria a possível formação de produtos de hidrólise solúveis em meio ácido que não precipitam e alteram o teor de lignina total.

4.3 COMPORTAMENTO DA BATIDA DE COLA

Os resultados do acompanhamento da viscosidade dos adesivos estão resumidos na Figura 19. Através dessa medição, é possível identificar o aumento da viscosidade em função do tempo e monitorar tendência de aumento de viscosidade do adesivo após sua aplicação. Os resultados obtidos mostram diferenças do comportamento da viscosidade das batidas de coma com diferentes teores de lignina quando comparadas à resina fenólica referência.

Figura 20 - Acompanhamento viscosidade ford dos adesivos



Na primeira medição de viscosidade ford, após finalização da batida de cola, as resinas com lignina apresentaram diferença da resina referência na primeira medição com os seguintes valores de escoamento: 90, 99, 122, 95 e 101 segundos para resina referência, 7,5,10,15 e 20% de lignina modificada incorporada na resina

fenólica. Os valores estão dentro da usual aplicado pelos produtores de compensados, com os adesivos escoando entre 90 e 120 segundos PNQM (Programa Nacional de Qualidade da Madeira). O efeito da lignina é visualizado ao longo do tempo, onde a viscosidade do adesivo tende a aumentar devido a incorporação de uma macromolécula na resina, causando maior inércia no sistema e promovendo maiores valores de escoamento. Isso pode ser evidenciado pelo fato de quer maior o teor de lignina, maior a viscosidade cinemática no final do intervalo do tempo observado.

Yang & Fraizer (2016), avaliaram o uso de diferentes cargas como casca de amieiro, noz, farinha de milho na formulação de um adesivo com resina fenólica. No estudo, os autores identificaram que o comportamento reológico de um adesivo está relacionado com o tamanho, forma e composição química, são fatores que podem impactar o comportamento viscoso do adesivo, com maior ou menor efeito na viscosidade inicial e ao longo do tempo.

Riedl (1993), notaram que a viscosidade de uma mistura física de resina fenólica com lignosulfonato de amônio e lignosulfonato metiolado, variando teor em até 40% (massa/massa) com resina, causam ganhos de viscosidade quando adicionado maior quantidade de lignina.

4.4 PROPRIEDADES DAS RESINAS COM LIGNINA MODIFICADA

Com o aumento de substituição do adesivo de lignina em relação à resina fenólica, é possível visualizar algumas diferenças, tal como incremento no valor do pH, tendência. A queda do teor de sólidos e aumento no tempo de gel. Resinas fenólicas do tipo resol aplicadas em painéis de madeira podem apresentar um tempo de gel de 6 até 11 minutos (ABIMCI, 2013). Assim, os resultados obtidos com a substituição de resina por lignina modificada estão apresentados na Tabela 5, onde encontram-se na faixa para aplicação desejada para esse material.

Tabela 5 - Resultados das propriedades físico-químicas das resinas

Amostra	***Viscosidade Brookfield 25°C (cP)***	***pH***	***Formaldeído livre (%)***	***Gel time 121 °C (min)***	***Teor de sólidos (%)***
Resina referência	450	13,7	0,1	6’45”	51,80
7,5% Lignina modificada	318	14,0	0,1	7’40”	51,20
10% Lignina Modificada	269	14,0	0,1	8’46”	50,60
20% Lignina Modificada	255	14,0	0,1	9’26”	50,20

Fonte: Autor (2023)

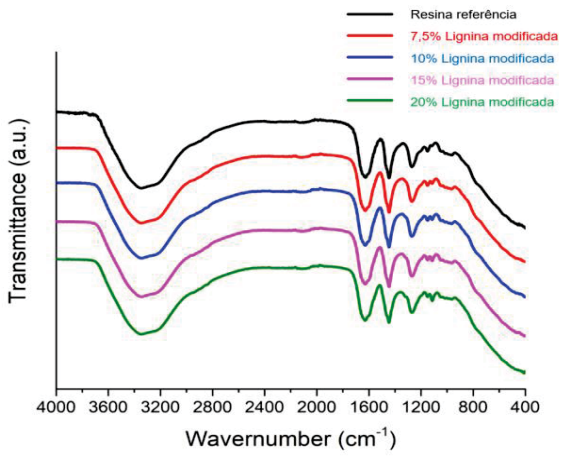
Além da alteração no tempo de gel, a principal alteração nas propriedades físico-químicas observada foi na viscosidade *Brookfield* que diminuem quando se aumenta o teor de lignina incorporada na resina. Um dos motivos pode ser atribuído a uma maior concentração de hidróxido de sódio. Embora o efeito ainda não seja totalmente entendido, acredita-se que em maiores concentrações de hidróxido de sódio possam ocorrer interações intermoleculares através do rompimento de ligações de hidrogênio reduzindo a viscosidade da resina (Kuo *et al*., 1991). A mesma análise vale para o incremento de pH com o aumento da lignina modificada misturada à resina. Os valores de gel time para as misturas são maiores quando comparados à resina fenólica, isso se deve pela incorporação de estruturas de maior massa molar como no caso da lignina modificada, com maior impedimento estérico sendo necessário um maior tempo para cura dos materiais. Chen *et al*., (2019), avaliaram o uso de nano e micropartículas de lignina alcalina como substituto parcial de sólido de uma resina lignofenólica e seu impacto nas propriedades de cura da resina. A lignina pode impactar o comportamento térmico de um resol de duas maneiras, segundo os autores. A primeira forma, em poucas quantias de lignina, há um impacto positivo no processo de cura térmico devido à grande quantidade de unidades fenil propano, enquanto a reticulação é comandada majoritariamente pela cura da própria resina fenol formaldeído. O segundo efeito, em grandes quantias de lignina, ela tem um efeito antagônico retardando as reações de cura térmico devido a menor reatividade da lignina e maior peso molecular em relação as estruturas da resina. Isso explica o aumento do tempo de gel encontrado nesse trabalho.

Siddiqui (2013), relata uma comparação entre uma resina fenólica e uma resina lignofenólica e o efeito da lignina no processo de cura do adesivo. Resinas sintetizadas com lignina vão requerer maiores tempos de prensagem ou temperaturas mais altas na aplicação de painéis compensados. Esse feito se deve novamente a estrutura da lignina que dificulta as reações de cura de um resol devido ao seu impedimento estérico, com menor pontos para ligações.

4.5 FTIR RESINAS (ANTES E DEPOIS DA CURA)

A Figura 20 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho comparando as diferentes resinas antes da cura em chapa 154°C.

Figura 21 - FTIR resinas antes da cura em chapa 154°C



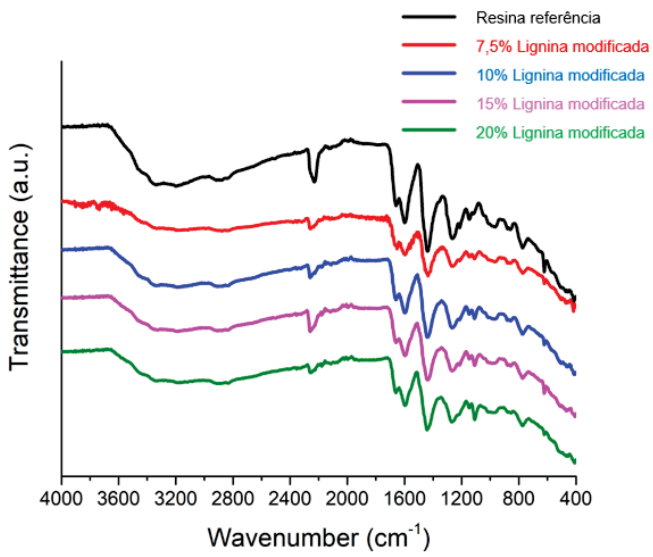
Fonte: Autor (2023)

A banda alargada com alta intensidade em torno de 3600 – 3100 cm^{-1} especificamente em 3346 cm^{-1} está relacionado ao estiramento O-H das hidroxilas do anel fenólico assim como hidroxilas presentes aos grupos hidroximetilas (CH_2OH) que são formados durante as reações de hidroximetilação do fenol no começo da síntese de uma resina fenólica. Em seguida, entre 1800 – 1300 cm^{-1}, são observadas duas bandas, a primeira da deformação axial da ligação C=C do anel aromático do fenol em 1445 cm^{-1}, em sequência, em 1274 cm^{-1} corresponde a deformação da ligação éter (CH_2-O-CH_2). As últimas bandas, em entre 1150 – 900 cm^{-1}, são correspondentes ao estiramento C-O, ligado ao grupo hidroximetila e ligações C-H fora do plano por ligações *orto-orto* e *orto-para* (BOBROWSKI; GRABOWSKA, 2015; Li *et al*., 2017).

Com incremento da lignina modificada, na resina fenólica, não é possível observar diferenças qualitativas de mudança na estrutura das resinas com aumento de lignina.

Na Figura 21, está apresentado o espectro das resinas após cura em chapa 154°C. Devido ao processo de reticulação da resina, na região de 3600 – 3100 cm^{-1} corresponde a uma diminuição da intensidade a uma banda de OH de baixa intensidade. Em seguida, em 2884 cm^{-1}, são observadas deformações axiais relacionadas as ligações CH_2, que aparece pós-cura devido a uma maior intensidade de pontes de metileno que ocorre com a cura do material. É possível observar em 1445 cm^{-1}, em sequência, em 1274 cm^{-1} corresponde a deformação da ligação éter (CH_2-O-CH_2). As últimas bandas, em entre 1150 – 900 cm^{-1}, são do estiramento C-O, ligado ao grupo hidroximetila e ligações C-H fora do plano por ligações *orto-orto* e *orto-para*. Com incremento da lignina modificada, na resina fenólica, não é possível observar diferenças qualitativas de mudança na estrutura das resinas com aumento de lignina, nas quantidades adicionadas.

Figura 22 - FTIR após cura em chapa 154°C



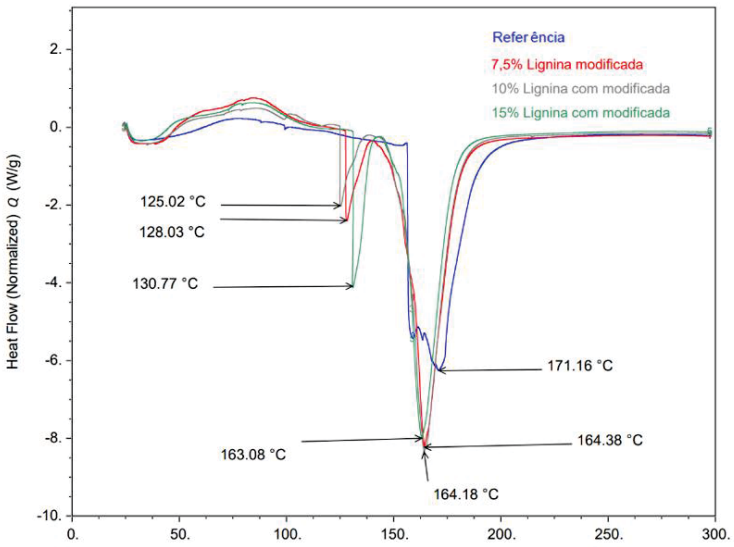
Fonte: Autor (2023)

4.6 DSC DAS RESINAS ANTES DO PROCESSO DE CURA

Na Figura 22, são apresentadas curvas de DSC para as diferentes resinas, no qual se observa o processo de cura, onde é possível observar a reticulação da resina

referência e das resinas com diferentes proporções de lignina. Observa-se dois fenômenos de cura, cujos valores se encontram na Tabela 6, mostrando temperatura de pico do primeiro evento, reticulação completa das resinas que ocorre na faixa de temperatura de 140 até 180°C.

Figura 23 – Curvas de DSC das resinas antes da cura em chapa



Fonte: Autor (2023)

Com substituição da resina por lignina modificada, nota-se um efeito na redução de temperatura de pico devido ao evento inicial de cura com as condições com lignina. A temperatura de pico para resina referência foi de 171,16°C, já para as condições de 7,5, 10 e 15% de lignina modificada foram 164,18°C, 163,08°C e 164,38°C, respectivamente.

Tabela 6 - Resultados de DSC para diferentes resinas

Amostra	***T onset 1 (°C)***	***T onset 2 (°C)***	***T peak 1 (°C)***	***T peak 2 (°C)***	***ΔT (°C)***	***ΔH 1 (°C)***	***ΔH 2 (J/g)***	***ΔH total (J/g)***
Resina referência	156,42	-	171,19	-	14,77	814,91	-	814,91
7,5% Lignina modificada	127,61	156,73	128,16	164,41	36,80	75,89	750,70	826,59
10% Lignina Modificada	125,00	155,72	125,13	164,24	39,24	66,27	786,26	852,53
15% Lignina Modificada	131,16	156,74	132,08	163,17	32,01	70,43	763,00	833,43

Fonte: Autor (2023)

Tonset 1 (temperatura de início do primeiro processo de cura) diminui quando lignina é adicionada na resina, sendo que hipótese para essa cura inicial pode estar relacionada com as estruturas da lignina modificada que reagiram com os grupos metilol fenol reticulando iniciais antes da cura completa da resina. Tal evento pode ser corroborado quando se verifica um decréscimo da temperatura média de cura (*Tpeak 1*) para todas as condições de 7,5 e 10 e 15% de lignina modificada substituindo resina fenólica, já que ocorre uma cura parcial antes da reticulação total da resina, também evidenciado pelos valores de entalpia de cura (ΔH_1). Quando analisado os valores de *T°onset 2*, para as resinas com lignina modificada, é possível ver que não há diferença com o valor da temperatura inicial da resina fenólica referência com 156,42°C, outro fato que indica que a substituição de sólidos da resina fenólica por lignina modificada não interfere o processo de cura da resina. A comparação dos valores de ΔT (*T°peak 2 – T°onset*), permite ter uma ideia sobre a cinética de condensação das resinas, de modo que quanto menor for essa variação, mais rápido será a policondensação da resina. Os dados apresentados na Tabela 6, mostram que a adição da lignina eleva significativamente o ΔT se comprado à resina referência Comparado com a resina referência, mostrando que essas resinas podem levar mais tempo para condensação.

Siddiqui (2013), relata uma comparação entre uma resina fenólica e uma resina lignofenólica e o efeito da lignina no processo de cura do adesivo. Resinas sintetizadas com lignina vão requer maiores tempos de prensagem ou temperaturas mais altas na aplicação de painéis compensados. Esse feito se deve novamente a estrutura da lignina que dificulta as reações de cura de um resol devido ao seu impedimento histérico.

Na comparação dos valores de ΔH total, os valores para as resinas com lignina modificada ficaram ligeiramente maiores em relação à resina referência (ΔH = 814,91 J/g). O aumento da variação de entalpia não seguiu uma tendência em relação ao teor de substituição da resina, com. Galdino *et al*., (2023), avaliaram as propriedades térmicas de resinas lignofenólicas com lignina kraft de eucalipto. Antes da síntese da resina, a lignina foi previamente fenolada para promover aumento de reatividade antes da síntese da resina. Os valores de DSC para resina com 10 até 50% de lignina fenolada em substituição ao fenol mostraram aumento no valor de entalpia de cura em relação à resina fenólica sem lignina, com 623 J/g para resina referência, até 1211 J/g para resina com 50% de lignina fenolada.

Segundo Khan *et al*., (2004) e Chow (1972), cura de resinas fenólicas do tipo resol apresentaram um perfil de cura endotérmico, o mesmo perfil encontrado para os resultados obtidos no trabalho.

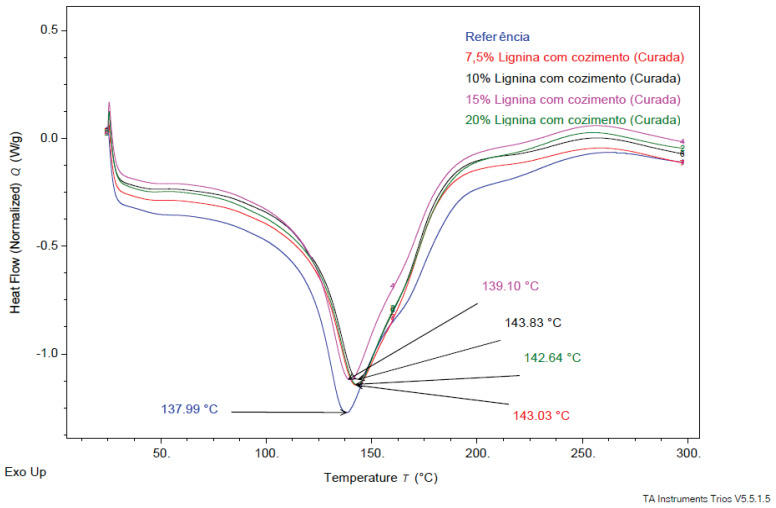
Existem alguns trabalhos na literatura que relatam que o evento térmico envolvendo a cura de uma resina fenólica é um evento exotérmico, com liberação de calor. King et al. (1974), avaliaram o uso de DSC para compreender o efeito da razão molar fenol/formaldeído e o tipo de catalisador na cura e mostraram que a cura da resina ocorrer entre 155°C até 185°C com eventos exotérmicos. RAMIRES (2010), estudou o uso de lignina na síntese de resol e durante avaliação dos dados de DSC das resinas lignofenólicas há predominância de picos exotérmicos de cura em torno de 170°C. Chow & Steiner (1979), avaliaram cura de diferentes resinas, resol e novolaca por DSC e encontraram que para os resóis em estado líquido, usados para resinas em painéis de partículas de madeira, há um pico endotérmico de cura entre 130 até 170°C. O motivo do pico endotérmico é atribuído a liberação de água durante a reação de cura, o que dificulta visualização de eventos exotérmicos relacionados a cura da resina. Essa liberação de água durante o processo de reticulação, dificulta visualização do real evento térmico que ocorre pela análise de DSC, pois comumente eventos de cura de resinas termofixas são caracterizados por pico exotérmicos, com liberação de calor, o que mascara a cura de resinas fenólicas do tipo resol.

Em geral, o aumento no valor da energia necessária para cura total da resina não foi tão elevado em comparação à resina referência, o que é um fato que não é relatado nos trabalhos que utilizam lignina na síntese de resina ou mesmo como cargas na composição do adesivo e que é positivo do ponto de vista olhando estrutura da lignina. Para condição de 20%, não possível realizar o ensaio devido à grande variação nos dados da amostra para o ensaio de DSC.

4.7 DSC DAS RESINAS APÓS PROCESSO DE CURA

A Figura 23 apresenta a curva a curva de DSC das resinas após cura em chapa a 154°C. Observa-se um pico endotérmico pós cura da resina mostrando que a resina não reticulou totalmente na condição empregada. Quando comparado as temperaturas de pico é possível notar que não há diferença significativa das resinas com lignina em relação à resina referência, ficando no intervalo entre 138°C – 144°C.

Figura 24 - Curvas de DSC das resinas curadas



Fonte: Autor (2023)

Analisando os valores de entalpia é possível visualizar que resina fenólica não foi curada totalmente na condição de 154°C até virar um sólido infusível, exibindo uma entalpia residual de 269,21 J/g. Quando a resina fenólica substituída parcialmente pela pela lignina modificada verifica-se que os valores de entalpia residual apresentam valores próximos a da resina referência, mesmo para condição de maior teor de substituição, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de DSC após cura a 154°C

Amostra	***T onset 1 (°C)***	***T peak (°C)***	***ΔT (°C)***	***ΔH total (J/g)***	***Reticulação (%)***
Resina referência	113,76	138,86	25,10	269,21	66,96
7,5% Lignina modificada	117,61	143,85	26,24	259,88	68,56
10% Lignina Modificada	117,79	144,35	26,56	267,85	68,58
15% Lignina Modificada	116,70	140,98	24,28	257,59	69,56
20% Lignina Modificada	118,38	144,36	25,98	269,52	-

Fonte: Autor (2023)

Dessa forma, o uso da lignina modificada como alternativa à substituição parcial de sólidos da resina, não prejudica o processo de cura da resina, o que pode levar à

resultados semelhantes à resina referência quando analisado sobre a ótica da influência nos resultados de cisalhamento em painéis compensados de madeira. A mesma análise é válida para o grau de reticulação, onde é comparado os valores de entalpia inicial e residual. Para condição de 20%, não foi possível calcular o valor devido à dificuldade em obtenção dos dados de DSC.

4.8 RESULTADOS DE CISALHAMENTO E FALHA NA MADEIRA

Os resultados médios da resistência da linha cola e percentual de falha na madeira estão apresentados na Tabela 8 de cola ao cisalhamento e falha na madeira dos corpos-de-prova de painéis compensados de *Pinus spp*, comparando as diferentes resinas após os pré-tratamentos.

Tabela 8 - Resultados de cisalhamento e falha na madeira para diferentes resinas

Resina	Seco		Água fria		Ciclo de fervura	
	Resistência (MPa)	Falha (%)	Resistência (MPa)	Falha (%)	Resistência (MPa)	Falha (%)
Resina referência	1,82 a (24,15)	96	1,31 a (19,98)	24	1,05 ab (16,13)	15
Lignina Modificada 7,5%	1,66 b (32,60)	72	1,22 ab (44,31)	33	1,10 a (49,05)	31
Lignina Modificada 10%	1,81 a (22,07)	88	1,10 b (36,20)	48	1,05 ab (38,04)	27
Lignina Modificada 15%	1,84 a (18,07)	66	1,14 b (21,25)	25	0,88 b (20,79)	17
Lignina Modificada 20%	1,85 a (23,24)	77	1,28 a (33,70)	45	1,07 ab (40,08)	24

Média seguidas da mesma letra não possuem diferença estatística entre si, pela Anova de Tukey a 95% de confiabilidade; Valores entre parênteses representam o coeficiente de variação em percentual

FONTE: Autor (2023)

No resultado de resistência da linha de cola na condição seco observa-se que todas as condições, exceto a resina com substituição de 7,5% de lignina modificada não diferem entre si os valores médios. Já para os valores de percentual de falha na

madeira é possível ranquear na seguinte ordem, do maior para menor valor: resina referência, 10%, 20%, 7,5% e 15%. Na avaliação dos valores para o pré-tratamento em água fria, nota-se diferença estatística das resinas com 7,5%, 10% e 15% no valor de cisalhamento em comparação à resina referência. Mesmo com essa diferença, os valores de resistência de linha de cola estão acima de 1 MPa para aprovação da resina, conforme EN314-2. Ranqueando as resinas comparando percentual de falha na madeira: 10%, 20%, 7,5%, 15% e resina referência. No caso do pré-tratamento com ciclo de fervura, houve diferença significativa entre as resinas, com destaque para as condições de 7,5%, 10% e 20%, onde o valor de resistência da linha de cola atingiu requisito mínimo de 1 MPa após o pré-tratamento, sendo igual à resina referência. Já para a condição de 15%, o valor ficou abaixo, o que pode estar relacionado com a qualidade e heterogeneidade da madeira, fator que pode influenciar essa avaliação, já que para outras condições e até com maiores teores (20%), o valor ficou atendeu requisito da EN314-2. Esse mesmo efeito da variação da qualidade da madeira é algo que visto nos resultados de falha para os testes em água fria e ciclo de fervura, pois nem sempre o maior valor de cisalhamento está relacionado com elevados valores de falha.

Segundo EN314-2, quando o valor da resistência ao cisalhamento é superior à 1 MPa, não é necessário se atentar para o valor percentual de falha na madeira, de modo que os valores encontrados comprovam que as resinas atendem o requisito mínimo da norma. Para a resina com 15% de lignina modificada, no qual o valor de cisalhamento após ciclo de fervura ficou abaixo de 1 MPa, a norma detalha que o valor percentual de falha na madeira precisa ser maior ou igual a 40%, o que não foi verificado para essa condição, fator que pode estar relacionado com variação na qualidade da madeira, visto que para 20% o resultado de cisalhamento se encaixa dentro do requisito.

Magalhães *et al*., (2019), avaliaram o uso de lignina kraft de *hardwood* sem e com modificação em síntese de resinas fenólicas, substituindo até 50% do fenol em massa seca e avaliado seu efeito nas propriedades de painéis compensados de três camadas com lâminas de *Pinus spp*. Os resultados mostram que painéis compensados prensados com temperatura de 170°C e pressão de 15 kgf/cm², com gramatura de 250 g/m², sem mencionar seu foi usado apenas à resina, ou incorporada com farinha e água, ainda sem mencionar o teor de sólidos, são capazes de atingir

valores de 1 MPa para ensaio seco e em água fria por 24 horas, comparados à resina fenólica referência. No entanto, os autores não realizaram o ensaio de ciclo de fervura para avaliar a condição com maior estresse térmico e ver o efeito na resistência da linha de cola.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho, pode-se concluir que:

- Foi possível realizar modificação química da lignina com uso de uma solução aquosa de hidróxido de sódio em temperatura, gerando um produto com viscosidade e sólidos similares à uma resina fenólica para aplicação em painéis compensados de madeira
- Este tratamento promove alterações da lignina kraft, uma vez que ocorre diminuição do teor de lignina insolúvel e redução da massa molecular
- Substituição de até 20% de sólidos de uma resina fenólica por lignina modificada tem efeito nas propriedades físico-químicas da resina, diminuindo viscosidade e aumentando o tempo de gel
- Viscosidade ao longo do tempo tem tendência de aumento quando usados maiores teores de lignina no preparo dos adesivos com resina, lignina modificada, farinha e água
- Os resultados dos espectros de FTIR não mostraram diferença química nas resinas com até 20% de lignina, antes e depois do processo de cura
- Os resultados de DSC, indicaram que a substituição de resina por lignina modificada promove uma pré-cura, o qual não é visto na resina referência. Os valores de entalpia mostram diferença em relação à resina referência, indicando emprego de mais energia para promover a cura nas resinas com lignina modificada.
- É possível substituir até 20% de sólidos de resina referência por lignina modificada sem impactar as significativamente as propriedades mecânicas dos painéis compensados, com destaque para os resultados em condições de pré-tratamento mais drásticas, como no ensaio de ciclo de fervura dos painéis.

6 RECOMENDAÇÕES GERAIS

- Para próximos estudos é interessante realizar análise de ressonância magnética nuclear modificada, de modo a detectar alterações na estrutura química do material que não foram observadas com as técnicas empregadas neste trabalho
- Otimização do adesivo, com ajuste da batida de cola, empregando diferentes proporções de farinha e avaliar o comportamento reológico da mistura com outras técnicas como ensaios de reologia
- Avaliar substituição da lignina modificada em outros formulações de resina fenólica para compensados de madeira
- Avaliar redução do teor de sólidos da batida de cola
- Estudar efeito das variáveis de prensagem e efeito nos painéis compensados

REFERÊNCIAS

ALONSO, M. V.; OLIET, M.; PÉREZ, J. M.; RODRÍGUEZ, F.; ECHEVERRÍA, J. Determination of curing kinetic parameters of lignin–phenol–formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. **Thermochimica acta**, v. 419, n. 1, p. 161–167, 2004.

ANDERSON *et al*., 2019 Differences in S/G ratio in natural poplar variants do not predict catalytic depolymerization monomer yields. **Natural Comunications**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE (ABIMCI). **Estudo Setorial 2013 – Ano Base 2012**. Curitiba, 2013.

ALBERTASSI, D. B. **Uso da Lignina Kraft de Eucalipto oxidada como composto plastificante em concreto.** Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

BALAKSHIN, M.; CAPANEMA, E. On the quantification of lignin hydroxyl groups with ^{31}P and ^{13}C NMR spectroscopy. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 35, n. 3, p. 225–237, 2015.

BORGES, S. G. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004

BOBROWSKI, A; GRABOWSKA, B. FTIR Method in Studies of the Resol Type Phenol Resin Structure in the Air Atmosphere in Some Intervals. **Metallurgy and Foundry Engineering**. v, 41. n, 3. p. 107 – 113, 2015

BORDADO, J. C. M.; GOMES, J. F. P. Emission and odour control in Kraft pulp mills. **Journal of cleaner production**, v. 11, n. 7, p. 797–801, 2003.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial crops and products**, v. 20, n. 2, p. 131–141, 2004.

CRESTINE et al., 2017. On the structure of softwood kraft lignin. **Green Chemistry**.v, 17. n, 19. p. 4104 – 4121. DOI: https://doi.org/10.1039/C7GC01812F

CHEN, Z.; CAI, H.; PAN, Y.; et al. Catalytic and ortho-directing effect of Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, and Ca^{2+} metal hydroxides on the preparation of phenolic-formaldehyde resin. **Journal of adhesion science and technology**, v. 32, n. 24, p. 2647–2657, 2018. Taylor & Francis.

CHEN et al., 1985. Synthesis of Beta-Aryl Lignin Model Compounds. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. v, 5, n. 3, p 370 – 390.

CHISTIANSEN, A. W; GOLLOB, L. Differential scanning calorimeter of phenol-formaldehyde resols. **J. Appl. Polym**. Sci. 30 (6): 2279–2289, 1985

CHEN et al., 2019. Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. **RSC Advances**. v, 9. n, 50. p. 29225 – 29262, DOI: 10.1039/c9ra04827h

CHOW, S.-Z. 1972: Thermal analysis of liquid phenol-formaldehyde resin curing. **Holzforschung** 26: 229–232

CHOW, S.; STEINER, P. R. (1979): Comparisons of the cure of phenol-formaldehyde novolac and resol systems by differential scanning calorimetry**. J. Appl. Poly. Sci.** 23, 1973-198

DANIELSON, B.; SIMONSON, R. Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood. **Journal of adhesion science and technology**, v. 12, n. 9, p. 923–939, 1998. Taylor & Francis.

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**, v. 123, p. 109768, 2020.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **European Standard EN 314:1** - **Plywood - Bonding-quality - Part 1: Test methods**. Brussels: 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION**. European Standard EN – 310/314-2. Plywood: Bonding quality. Part 2: Requirements**. Bruxelas. 1993.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, 2011.

GALDINO *et a*l., 2013. Thermal and Gluing Properties of Phenol-Based Resin with Lignin for Potential Application in Structural Composites. **Polymers,** v. 15, n. 2, 2023

GARDZIELLA, A.; PILATO, L. A.; KNOP, A. **Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology**. Springer Science & Business Media, 2013.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose: química dos processos alcalinos de polpação**. Viçosa: Edição do autor, 1979.

FECHTAL, M.; RIEDL, B. Use of Eucalyptus and *Acacia mollissima* bark extract formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. **Holzforschung**, v. 47, n. 4, p. 349 – 357, 1993.

HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHMIDT, J. **Lignin and Lignans: Advances in Chemistry**. CRC Press, 2016.

HUBBE, M. A.; ALÉN, R.; PALEOLOGOU, M.; KANNANGARA, M.; KIHLMAN, J. Lignin recovery from spent alkaline pulping liquors using acidification, membrane separation, and related processing steps: A Review. **Bioresources**, Raleigh, v. 14, n. 1, p. 2302-2352, 2019.

HSE, Y.C; HONG, Q.Q. Effects of Phenol-Formaldehyde Copolymer on Gluebond Performance of Lignin-Phenolic Resin Systems. **Adhesives from Renewable Resources.** v, 385. n. 8, p. 96 – 109, 1989.

HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D-J. Kraft lignin biorefinery: a perspective. **Bioresource Technology**, New York, v. 247, p. 1182-1184, 2018.

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira Reconstituída.** Curitiba, 2005

IWAKIRI, S. et al. Utilização de resíduos de serrarias na produção de chapas de madeira aglomerada de Eucalyptus saligna, *Eucalyptus citriodora e Eucalyptus pilularis*. **Floresta e Ambiente, Seropédica**, v. 7, n.1, p. 251-256, 2000.

JUNIOR, O.C.O. **Estudo do mecanismo de clivagem da ligação ß-O-4 da macromolécula lignina durante os processos de polpação**. Dissertação (Mestrado em Ciências: Química Orgânica e Biológica). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

KAMKE, F. A; LEE. N, J. Adhesive penetration in wood – A review. **Wood and Fiber Science**. v, 39. n, 2. p. 205 – 220, 2007

KHAN et al, 2004. Eucalyptus Bark Lignin Substituted Phenol Formaldehyde Adhesives: A Study on Optimization of Reaction Parameters and Characterization. ***J*. Appl. Polym. Sci**. 2004, 92, 3514–3523

KONG, F.; WANG, S.; PRICE, J. T.; KONDURI, M. K. R.; FATEHI, P. Water soluble kraft lignin–acrylic acid copolymer: synthesis and characterization. **Green chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC**, v. 17, n. 8, p. 4355 – 4366, 2015. The Royal Society of Chemistry.

KUO *et al*., 1991. Alkali Treated Kraft Lignin as a Componente in Flakeboard Resins. **Holzforschung**. v, 45. n. 1, p 47 – 54.

KOUISNI, L.; HOLT-HINDLE, P.; MAKI, K. The lignoforce system: a new process for the production of high-quality lignin from black liquor. **J. Sci. Technol. For. Prod**, 2012.

KING et al., 1974. Structural analysis of phenolic resole resins, **J. Appl. Polym. Sci**. 18(4), 1117-1130.

LI et al., 2017. Interactions between wheat starch and cellulose derivates in short-term retrogradation: Rheology and FTIR study. **Food Research International**. v, 100. n, 1. p. 858 - 863 https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.07.061

LIN, S.; LIN, I. Lignin in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 15. VCH Weinheim, 1990.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin: Springer, 1992

MAGALHÃES *et al*., 2019. Adição de lignina Kraft à resina fenólica para fabricação de compensados. **Brazilizan Journal of Wood Science**. v, 10. n, 2. p. 142 – 149, 2019

MERLO *et al*., 2020. Dissolution of kraft lignin in alkaline Solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**. v, 148. n, 1. p. 688 – 695.

LOUREÇON, T.V Fractionation **of kraft lignin and potential value-added applications**. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2018.

PILATO, L. **Phenolic Resins: A Century of Progress**. Springer Berlin Heidelberg, 2010.

PAVANELI,G. **Produção e caracterização de nanopartículas de lignina extraída de eucalipto pelo processo Lignoboost**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2020.

PROCESSES FOR EXTRACTING LIGNIN FROM BLACK LIQUOR. Depositante: SUZANO S/A. Titular: BOHRER LOBOSCO GONZAGA DE OLIVEIRA VINÍCIUS; POSSA BORGES FRANCO LUCAS. **WO2020243805A1**. Depósito: 6 jan. 2020. Concessão: 12 out. 2020.

RAMIRES, E.C.R. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais**. Tese (Doutorado em Físico-Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**. 2. ed. New York: Chapman and Hall, 1988. p. 316-337

SIDDIQUI, H. **Production of Lignin-Based Phenolic Resins Using Depolymerized Kraft Lignin and Process Optimization.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências). Universidade de Western Ontario, Ontario, Canada, 2013

SJOSTROM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. Gulf Professional Publishing, 1993.

SLUITER, A. *et al*., Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP) (NREL/TP-510-42618). **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, n. April 2008, p. 17, 2012.

SHUDO, Y.; IZUMI, A.; TAKEUCHI, T.; NAKAO, T.; SHIBAYAMA, M. Dynamic light scattering study of the curing mechanisms of novolac-type phenolic resins. **Polymer journal**, v. 47, n. 6, p. 428–433, 2015. Nature Publishing Group.

TOMANI, P. The Lignoboost Process. **Cellulose Chemistry and Technology**, 2009

THEBHAULT, M et al., 2020. Effect of phenolation, lignin-type and degree of substitution on the properties of lignin-modified phenol-formaldehyde impregnation resins: Molecular weight distribution, wetting behavior, rheological properties and thermal curing profiles. **Journal of renewable materials**, v. 8, n. 6, p. 603–630, 2020. Computers, Materials and Continua (Tech Science Press).

VÁSQUEZ-GARAY *et al*., 2021. A Review on the Lignin Biopolymer and Its Integration in the Elaboration of Sustainable Materials. **Sustainability**, v. 13 n, 2697, p 3 – 7, 2021

XU, Y.; GUO, L.; ZHANG, H.; ZHAI, H.; REN, H. Correction: Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. **RSC advances**, v. 10, n. 38, p. 22600, 2020.

YANG, X; FRAIZER, C. Influence of organic fillers on rheological behavior in phenol-formaldehyde adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**. v, 66. n, 16, p. 93 – 98, 2016

YOUNG, R. A.; KUNDROT, R.; TILLMAN, D. A. **Pulp and paper**., 2003. Elsevier.