



LIVIA MARA SILVA DIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS
DE LIGNINA KRAFT DE EUCALIPTO**

LAVRAS - MG

2014

LÍVIA MARA SILVA DIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS DE LIGNINA KRAFT
DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Fábio Akira Mori

Corrientadores

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Dr. Lourival Marin Mendes

LAVRAS- MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Dias, Livia Mara Silva.

Síntese e caracterização de adesivos de lignina kraft de eucalipto
/ Livia Mara Silva Dias. – Lavras : UFLA, 2014.

71 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

Orientador: Fábio Akira Mori.

Bibliografia.

1. Fenol formaldeído. 2. Colagem de madeira. 3. Juntas coladas.
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 668.3

LÍVIA MARA SILVA DIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS DE LIGNINA KRAFT
DE EUCALIPTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 10 de março de 2014.

Gustavo H.D. Tonoli	Ciências Florestais/UFLA
Angelica de Cassia O. Carneiro	Ciências Florestais/UFV

Orientador
Dr. Fábio Akira Mori

LAVRAS – MG
2014

Aos meus amados pais, que mesmo estando longe nesse período da minha vida, me deram carinho, estímulo, atenção, apoio e acima de tudo, por sempre acreditarem em meus sonhos e torcerem pelo meu sucesso.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Ciências Florestais e ao setor de Ciência e Tecnologia da Madeira pela oportunidade concedida.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos e ao CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, Fábio Akira Mori, por toda ajuda, pelo apoio e conselhos.

A todos os professores da Ciência e Tecnologia da Madeira pelo conhecimento compartilhado.

Aos participantes da banca, Gustavo Tonoli, Angélica de Cássia Carneiro e Paulo Trugilho, por aceitarem o convite para a participação da minha defesa.

Ao Wilson (melão) pela ajuda com o manuseio e confecção dos corpos de prova.

Ao Claret por sempre estar disponível a ajudar.

Aos meus amigos da Ciência e Tecnologia da Madeira, em especial ao Rafael Mendes, que me ajudou grandemente na execução deste trabalho.

A todos os colegas do Laboratório de Anatomia, em especial a Carol, Marina, Marcela, Gra, Cassiana, Renata, Olívia, Alessandra, Luis, pela companhia nesses anos, pelos conselhos, momentos de reflexão e de alegria.

Aos amigos de mestrado, em especial ao Joabel e Abner, que muito me ajudaram com trabalhos e pelos conhecimentos compartilhados.

Às meninas da RepAuer, Clarissa, Rafa, Angélica, Heyla, Juliana, pela amizade construída e por não me deixarem enlouquecer na reta final.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão do curso de pós-graduação. Vocês são responsáveis por essa conquista e é para vocês que eu deixo o meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A lignina é obtida em larga escala em todo o mundo como subproduto da polpação da madeira, e tem sido objeto de diversas pesquisas com intuito de aumentar o seu valor agregado. Uma das alternativas seria a utilização da lignina em adesivos fenólicos para madeira. Entretanto, devido à baixa reatividade da lignina Kraft de eucalipto com o formaldeído, há necessidade de estudos envolvendo síntese de adesivos à base desse tipo de lignina. Objetivou-se neste trabalho sintetizar e caracterizar adesivo de lignina Kraft de eucalipto. A lignina foi obtida da precipitação do licor negro gerado no processo de polpação Kraft de eucalipto. Foram feitas análises de pH, cor e infravermelho da lignina Kraft. Na síntese dos adesivos a lignina Kraft foi utilizada como substituto parcial do fenol nas formulações do adesivo (30; 40; 50 e 60% em massa). Foi também sintetizado adesivo fenol formaldeído sem lignina como testemunha. Os adesivos foram preparados por reação do fenol e da lignina Kraft com o formaldeído e metanol na presença de um catalisador alcalino a altas temperaturas. Utilizou-se extensores à base de amido com o objetivo de melhorar as propriedades básicas. Os adesivos estendidos e não estendidos tiveram suas propriedades básicas mensuradas, e posteriormente foram confeccionadas juntas coladas para a avaliação da linha de cola. Foi avaliada a resistência da linha de cola segundo recomendações contidas na Norma ASTM D-2339 2008 (2011). Essa avaliação foi realizada em dois estados, após aclimação (20° C e 65% UR) e após 24 horas de imersão em água. Após o teste de ruptura foi analisada a falha na madeira, seguindo critérios estabelecidos pela ASTM D-3110 (ASTM, 1994). As propriedades básicas dos adesivos apresentaram diferenças, entretanto o valor de resistência da linha de cola para os adesivos sem extensores não apresentaram diferença significativa até 50% de substituição. Após imersão em água, os adesivos com maiores níveis de substituições de lignina, apresentaram queda nos valores de resistência da linha de cola, mostrando uma alta susceptibilidade à umidade dos adesivos com lignina em sua composição. As resistências encontradas para os adesivos sintetizados à base de lignina, de modo geral, foram similares ao adesivo fenol formaldeído.

Palavras-chave: Fenol formaldeído. Lignina fenol formaldeído. Juntas coladas.

ABSTRACT

Lignin is obtained on a large scale around the world, as a byproduct of the wood pulping. It has been the subject of several studies aiming to increase its value. One alternative would be the use of lignin in adhesives phenolic for wood. However, due to the low reactivity of Kraft lignin *Eucalyptus* with formaldehyde, there is the need of studies involving synthesis of adhesives based of this lignin type. The objective of this study was to synthesize and characterize Kraft adhesive lignin of *Eucalyptus*. Lignin was obtained from the precipitation of black liquor generated in the process of Kraft pulping of *Eucalyptus*. Analysis of pH, color and infrared of Kraft lignin were made. In the synthesis of adhesives, Kraft lignin was used as a partial substitute of phenol in the adhesive formulations (30; 40; 50 and 60 % by mass). It was also synthesized phenol formaldehyde adhesive without lignin as a witness. The adhesives were prepared by reaction of the Kraft lignin and phenol with formaldehyde and methanol in the presence of an alkaline catalyst at high temperatures. It was used starch-based extensors with the objective of improved basic properties. The adhesives extended and not extended, had their basic properties measured and subsequently were prepared glued joints for evaluating the glue line. The strength of the glue line was evaluated according to recommendations in ASTM D-2339 2008 (2011). This review was conducted in two states after acclimatization (20° C and 65% RH) and after 24 hours of immersion in water. After the burst test was analyzed the wood failure using criteria established by the ASTM D-3110 (ASTM, 1994). The adhesives basic properties showed differences, however, the resistance value of the glue line for adhesives without extensors showed no significant difference until 50 % substitution. After immersion in water, the adhesives with higher levels of lignin substitutions, decreased resistance values in the glue line, showing a high susceptibility to moisture of adhesives with lignin in its composition. The resistances found for synthesized adhesives based on lignin, generally were similar to phenol formaldehyde adhesive.

Keywords: Phenol formaldehyde. Lignin phenol formaldehyde. Glued joints.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo geral	12
2.2	Objetivos específicos	12
3	REVISAO DE LITERATURA	13
3.1	Lignina	13
3.2	Processo Kraft	17
3.3	Licor negro	20
3.4	Sistema de recuperação do licor negro	21
3.5	Lignina Kraft	23
3.6	Utilização da lignina em adesivos para madeira	26
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1	Material	35
4.2	Caracterização da lignina Kraft	35
4.2.1	pH da lignina	35
4.2.2	Classificação da cor	36
4.2.3	Análise de infravermelho	36
4.3.	Preparo da lignina para a síntese dos adesivos	36
4.3.1	Maceração	37
4.3.2	Fenolação	37
4.4	Síntese dos adesivos	37
4.4.1	Síntese do fenol formaldeído	38
4.4.2	Síntese de lignina fenol formaldeído	38
4.5	Adesivos estendidos	39
4.6	Propriedades dos adesivos	40
4.6.1	Viscosidade	40

4.6.2	pH.....	40
4.6.3	Teor de sólidos	40
4.6.4	<i>Gel time</i>	41
4.7	Análise estatística das propriedades dos adesivos.....	41
4.8	Resistência ao cisalhamento.....	41
4.7.1	Produção dos sarrafos de madeira	42
4.7.2	Confecção das juntas coladas	42
4.7.3	Confecção dos corpos de prova para ensaio mecânico	43
4.7.4	Teste mecânico dos corpos de prova	44
4.8	Análises do ensaio mecânico	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	Caracterização da lignina	47
5.1.1	pH e cor	47
5.1.2	Infravermelho (IR)	48
5.2	Caracterização dos adesivos	51
5.2.1	Cor.....	51
5.2.2	Propriedades dos adesivos	53
5.2.3	Resistência ao cisalhamento.....	56
5	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel - BRACELPA (2012) os altos investimentos ocasionaram impactos expressivos na produção de celulose na última década. O segmento dobrou o volume de celulose produzido, com um crescimento médio de 7,1% ao ano. Em 2012, a produção brasileira de celulose chegou a quase 14 milhões de toneladas, sendo que, desses, a maior parte foi produzida pelo processo sulfato, denominado "Kraft", que é o utilizado na maior parte das indústrias de papel e celulose no Brasil e em todo o mundo (SEGURA, 2012).

Com esse grande crescimento das indústrias de celulose o volume de lignina gerada também cresceu expressivamente. Essa lignina é considerada um subproduto do processo de polpação da madeira ou mesmo um excedente, visto a grande quantidade gerada e o fato de que a indústria não consegue consumir todo licor negro gerado, somado ainda ao alto custo da ampliação da caldeira de recuperação do licor negro, que exige investimentos altos para sua construção. Frente a isso, uma alternativa seria sua precipitação para a utilização em diversas aplicações, com intuito de agregar valor ao excedente da indústria.

Segundo Lora e Glasser (2002), apenas uma pequena quantidade (1 a 2%) de lignina gerada é precipitada e comercializada. A maior parte da lignina é utilizada pela própria indústria, que através da queima, gera energia suficiente para a redução de sulfato a sulfeto e na formação do carbonato geração de energia, além de aquecer o vapor que é utilizado em diversos pontos da fábrica. Mas, existe uma forte tendência mundial em dar-lhes um aproveitamento mais nobre.

Atualmente a lignina tem sido utilizada/testada para diversas finalidades, como: dispersantes e aditivos de concreto (JOHNSON et al., 2005); produção de surfactantes (SOUZA, 2006); coque metalúrgico (NASCIMENTO;

SCHUCHARDT, 1987; SAMPAIO, 2008); liberação controlada de herbicidas (FERRAZ et al., 2007); quelação de metais (LABAT, 2008); e em adesivos para madeira (ÇETIN; OZMEN, 2002a, 2002b; EL MANSOURI; PIZZI; SALVADO, 2007^a, 2007b; PIZZI; MITTAL, 2003).

Em especial, para os adesivos, diversos trabalhos foram realizados, utilizando diversas fontes e formas de extração da lignina, com o objetivo de adicioná-la aos adesivos fenólicos para a colagem de madeira. No entanto, lignina oriunda do processo Kraft tem sido pouco estudada (ABDELWAHAD; NASSAR, 2011; MANCERA et al., 2011; OLIVARES et al., 1988), sendo que a maioria estudada é oriunda de gramíneas, por possuírem estruturas químicas mais reativas com formaldeído.

Uma das grandes dificuldades para a utilização da lignina Kraft em adesivos para madeira é sua baixa reatividade com formaldeído (PIZZI; MITTAL, 2003). No entanto, modificações químicas para aumentar a reatividade ou a adição de adesivos comerciais, como reforço, em misturas com os adesivos à base de lignina são alternativas para sua viabilização em adesivos para madeira.

Atualmente, devido ao grande interesse em agregar valor à lignina Kraft de eucalipto, as pesquisas e estudos com esse intuito se tornam de grande importância.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar adesivos fenólicos para colagem de madeira com diferentes níveis de substituição de fenol por lignina de eucalipto oriunda do processo Kraft.

2.2 Objetivos específicos

Caracterizar a lignina Kraft quanto ao pH, cor e composição química.

Sintetizar adesivos fenólicos com diferentes níveis de substituição de fenol por lignina.

Avaliar as propriedades básicas dos adesivos sintetizados e analisar os efeitos da adição de extensor.

Avaliar a resistência da linha de cola dos adesivos sintetizados em estado aclimatado (20° C e 60% UR) e após 24 horas de imersão.

3 REVISAO DE LITERATURA

3.1 Lignina

Os vários componentes químicos da madeira podem ser agrupados em carboidratos, substâncias fenólicas, terpenos e terpenoides, ácidos alifáticos, álcoois, proteínas, aldeídos, hidrocarbonetos, alcaloides, e outros. No entanto, a fração mais significativa da massa madeira é representada pelos componentes estruturais que são, principalmente, celulose e hemiceluloses e as substâncias fenólicas, especialmente a lignina.

De acordo com Tsoumis (1991), em termos médios, as madeiras são constituídas por celulose: 40-45%, hemiceluloses: 20-30%, lignina: 18-25% (folhosas) e 25-35% (coníferas), extrativos: 3-8% e cinzas: 0,4%.

A lignina é conceituada por Browning (1963) como sendo:

Uma macromolécula de natureza aromática, composta por unidades de fenilpropano, unidas por ligações de éter e carbono-carbono. A complexa estrutura da lignina é devido à grande quantidade de diferentes ligações em que as unidades fenilpropano podem se ligar.

Ainda segundo Browning (1963), as ligninas são constituintes da parede celular, e é concentrada principalmente nos espaços entre as células (lamela média), onde é depositada durante a lignificação do tecido.

A Lignina de madeira é predominantemente aromática e quase totalmente insolúvel em solventes orgânicos comuns é desprovida de estrutura regular, característica de polímeros naturais.

Sabe-se que a lignina possui natureza polimérica e estrutura tridimensional, extremamente complexa. É formada pela polimerização desidrogenativa, catalisada por enzimas, via radical livre, dos precursores do

ácido cinamílico. Além de ser constituída por diferentes teores de grupos alcóolicos e metoxílicos.

Klason (1897 citado por SARKANEN; LUDWIG, 1971), propôs que abiogênese da lignina poderia estar vinculada ao álcool coniferílico. Hoje sabe-se que a lignina é um polímero produzido pela polimerização desidrogenativa de diferentes álcoois cinâmicos, o álcool p-coumarílico, o coniferílico e o sinapílico (figura 1), que diferem no grau de metoxilação nas posições C₃ e C₅ do anel aromático. Depois de incorporados na estrutura da lignina esses álcoois são denominados: p-hidroxifenil(H), guaicil (G) e sirigil(S). Segundo Boerjan, Ralph e Baucher (2003), além dos três principais monolignóis (monômeros de lignina), a estrutura química da lignina contém vestígios de unidades de monolignol de biossíntese incompleta e ela incorpora várias outras unidades fenilpropanoides, tais como hidroxicinamil aldeídos, acetatos, p-coumaratos, p-hidroxibenzoatos e tiramina ferulato.

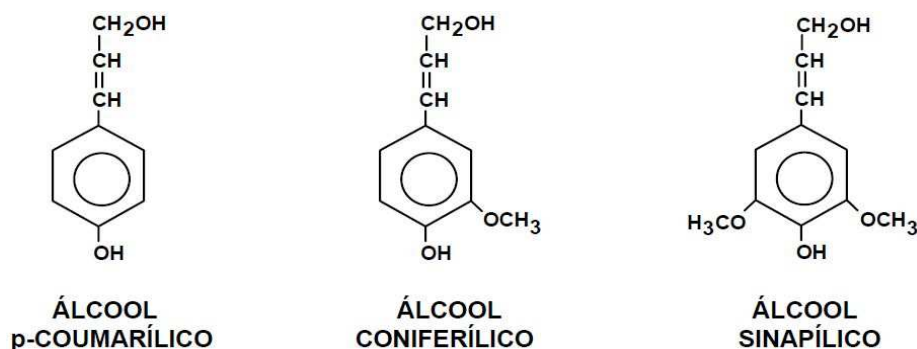


Figura 1 Álcoois precursores da lignina

As ligninas dos grupos vegetais, angiospermas, gimnospermas e gramíneas, possuem constituições químicas diferentes, diferindo tanto em sua composição, quanto no tamanho e reticulação. Mas, de forma geral, todas elas apresentam os grupos funcionais hidroxila alifática e fenólica, álcool e éter

benzilíco, carbonila e metoxila. As unidades formadoras da lignina de angiospermas são unidades guaiacil e siringil; ligninas de gimnospermas são formadas de unidades de guaiacil e as de gramíneas compreendem guaicil-siringil e ρ -hidroxifenil.

Veloso (1993) esquematiza os principais tipos de ligações encontradas nos monômeros da estrutura da lignina conforme ilustrado na figura 2:

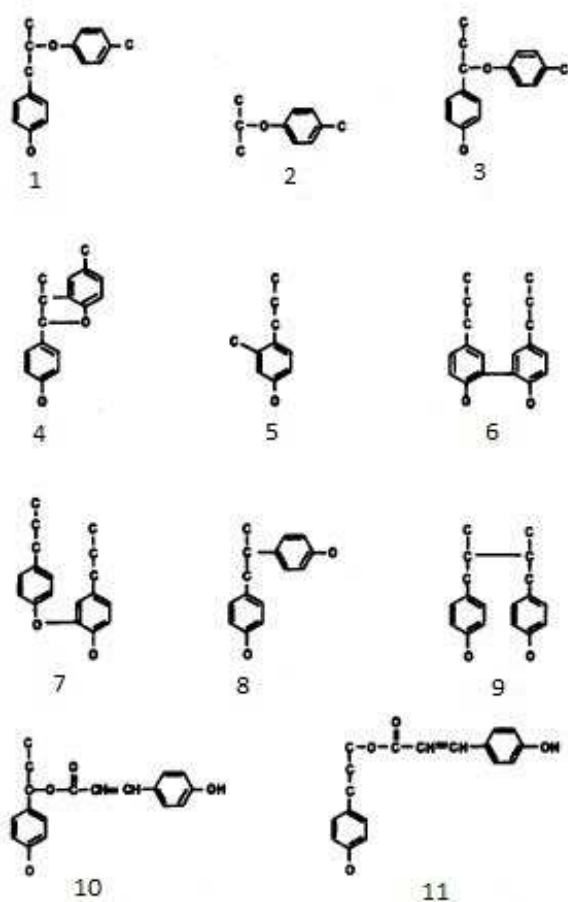


Figura 2 Principais tipos de ligações encontrados na estrutura da lignina.
Fonte: Veloso (1993)

Na figura acima exposta pode-se verificar a ocorrência de uma grande quantidade de tipos de ligações químicas encontradas nos monômeros de lignina. Dentre esses, cita-se as ligações carbono-carbono entre cadeias alifáticas C_3 de duas unidades: $\beta - \beta'$ (ligação 9), $\alpha - \alpha'$ e $\alpha - \beta'$. Entre cadeias alifáticas e anéis aromáticos: $\beta-5'$ (ligação 4), $\beta-1'$ (ligação 8), $\alpha-1'$. $\beta-6'$; entre carbonos e núcleos aromáticos: 5-5' (ligação 6); além de ligações carboxílicas, envolvendo cadeias alifáticas e anéis aromáticos: $\alpha-O-4'$ (ligação 3), $\beta-O-4'$ (ligação 1 e 2). Veloso (1993) ressalta que, a ligação etérea é mais abundante do que a carbono-carbono entre as unidades C_9 de ligninas (fenilpropano). E as ligações do tipo diaril-éter (ligação n.7, figura 2) são as mais frequentes nas ligninas de madeira de folhosas (*Hard Woods*).

A lignina possui uma gama de utilizações devido à sua estrutura química, dentre as quais podemos citar-se os dispersantes e aditivos de concreto (JOHNSON et al., 2005); produção de surfactantes (SOUZA, 2006); coque metalúrgico (NASCIMENTO; SCHUCHARDT, 1987; SAMPAIO, 2008); liberação controlada de herbicidas (FERRAZ et al., 2007); quelação de metais (LABAT, 2008); fonte de energia na indústria de celulose (LORA; GLASSER, 2002) e como briquetes (GOUVEA, 2012; NASCIMENTO; SCHUCHARDT, 1987), e na síntese de adesivos para madeira (ÇETIN; OZMEN, 2002a, 2002b; EL MANSOURI; PIZZI; SALVADO, 2007a; 2007b; PIZZI; MITTAL, 2003).

A grande variedade de grupos funcionais presentes na lignina funciona como centros ativos para interações químicas e biológicas (EL MANSOURI; PIZZI; SALVADO, 2007b; KHAN; ASHARAF, 2007).

A lignina pode ser utilizada como substituto do fenol em resinas fenólicas porque em sua estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico, que podem reagir como formaldeído (PÉREZ et al., 2009; SARKAR; ADHIKARI, 2001).

3.2 Processo Kraft

O processo de polpação Kraft é atualmente o mais utilizado para a produção de polpa celulósica no Brasil, sendo mais de 95% da produção de polpa celulósica obtida por esse processo (GOMES, 2009). O processo Kraft tem apresentado notável aplicação para a conversão da madeira de eucalipto em celulose (BUSNARDO, 1981) devido à fácil deslignificação das fibras e o branqueamento da celulose.

Segundo Silva (1997), o processo Kraft de polpação é um mosaico de fenômenos físicos e químicos, que tem por objetivo básico a dissolução da lamela média e a consequente individualização das fibras. Foelkel (1981) destaca que, todos os processos químicos de produção de celulose possuem o objetivo de separar as fibras por meio da dissolução da lignina, a qual constitui cerca de 18 a 25% do peso da madeira das folhosas.

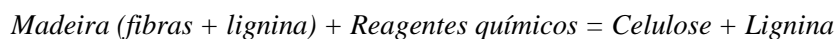
Foelkel (2009) afirma que, apesar do teor de lignina das madeiras dos eucaliptos chegarem a valores tão altos como 30%, essa lignina não é muito condensada e as ligações mais fáceis de quebra são do tipo β -O-4, sendo também as mais comuns (cerca de 50 a 65%). Essas ligações são mais facilmente degradadas, tanto pelo processo Kraft, como no branqueamento das polpas de eucalipto. Além disso, a lignina dos eucaliptos tem certa abundância de grupos siringil, o que também favorece a deslignificação.

Cardoso (1998) afirma que no processo Kraft os cavacos de madeira previamente preparados alimentam o digestor onde são aquecidos juntamente com o licor de cozimento. O licor de cozimento é constituído pelo licor branco e por uma parcela pequena do licor negro proveniente da etapa de lavagem. O licor branco é composto, principalmente, por uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfeto de sódio (Na₂S) e sais de sódio presentes no licor (Na₂CO₃, Na₂SO₄ e em menores proporções NaCl) são inertes, ou seja, não

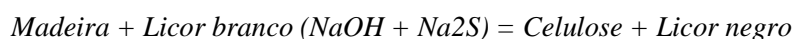
interferem na reação entre a madeira e o licor. O licor de cozimento junto com os cavacos de madeira são aquecidos, até atingirem a temperatura de cozimento, geralmente 170-175°C. Após o cozimento, obtém-se como produto final, a pasta de celulose impregnada de licor residual. Esse licor, denominado de licor negro, contém uma variedade de compostos orgânicos dissolvidos, obtidos da madeira e quantidades de sódio e enxofre combinados com a matéria orgânica entre si, provenientes do licor de cozimento. O licor e a pasta são descarregados em um tanque, onde passam pela etapa de lavagem da polpa. Em seguida essa mistura entra em um sistema de filtros a vácuo, onde a pasta de celulose é separada do licor, denominado licor negro fraco. Parte do licor negro fraco alimenta o tanque de descarga do digestor e o restante segue para a etapa de recuperação.

As espécies ativas envolvidas na deslignificação são os íons hidroxila OH-, sulfeto (S²⁻) e bissulfeto (HS⁻), que podem ser inclusive regenerados na caldeira de recuperação. Os íons sulfeto e bissulfeto, altamente nucleofílicos, reagem exclusivamente com a lignina através da quebra de ligações α aril e β aril éter, formando fenolatos solúveis no licor de cozimento (SJOSTROM, 1992). Segundo Gierer (1982) a reação de deslignificação através da fragmentação da lignina gera grupos fenólicos solúveis, grupos estes de grande interesse para a utilização em adesivos para madeira.

Segundo Sosa (2007) o processo de polpação Kraft pode ser exemplificado de maneira simplificada através da seguinte equação:



Utilizando a terminologia de uso corrente na indústria, a equação torna-se:



A figura 3 demonstra um esquema simplificado do processo de polpação Kraft, no qual pode observar a cadeia produtiva da celulose dentro de uma indústria Kraft.

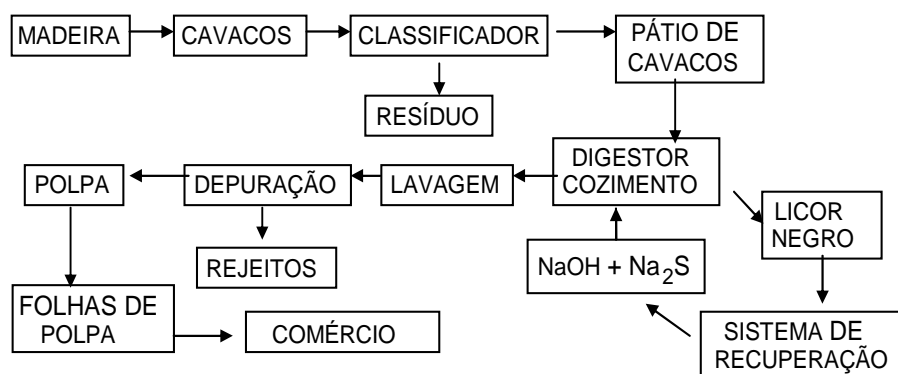


Figura 3 Esquema simplificado do processo de polpação Kraft

Segundo Foelkel (2009) a deslignificação ocorre pela gradual degradação e fragmentação da molécula da lignina, cujos fragmentos vão sendo solubilizados e incorporados ao licor negro residual do cozimento. Esse mesmo autor separa o processo de deslignificação da lignina em três etapas:

Pré-deslignificação ou deslignificação inicial: ocorre entre 105°C a 130/140°C.

Deslignificação principal: inicia a partir de 135°C a 140°C até atingir a temperatura máxima de cozimento.

Deslignificação residual: fase terminal do cozimento, quando grande parte da lignina já foi removida.

No início do cozimento são removidas, principalmente, as estruturas mais acessíveis e frágeis da lignina, extrativos e carboidratos, especialmente as hemiceluloses. São estruturas de baixo peso molecular, ramificações ou

moléculas de fácil acessibilidade pelo álcali. Essas substâncias são facilmente neutralizadas, hidrolisadas ou apresentam fácil degradabilidade. A remoção da lignina nessa fase não é significativa, mas nem por isso é desprezível. As quebras de ligações α e β -aril em estruturas fenólicas são as formas mais comuns de clivagem das estruturas da lignina nessa fase do cozimento.

O autor ainda ressalta que, na fase de deslignificação principal, onde a maior parte da lignina é removida, a clivagem preferencial é do tipo β -aril éter, em estruturas não fenólicas. Essas clivagens dependem muito da concentração do álcali ativo e do íon hidrossulfeto. No final do cozimento a deslignificação residual é lenta e pouco efetiva. Pouca lignina é removida e alguns carboidratos são também degradados. Isso, porque nessa fase deve-se remover a lignina mais condensada e concentrada. Essa lignina condensada tem muitas ligações C-C (carbono-carbono) o que dificulta sua remoção. Assim, o objetivo principal da indústria de celulose branqueada é extrair a maior quantidade de lignina, para que ocorra a individualização das fibras e assim obtenham uma pasta com menor teor de lignina, com o objetivo de facilitar o branqueamento e gerar um papel com alto índice de alvura.

A lignina removida fica dissolvida no licor negro gerado no processo após o cozimento dos cavacos no digestor.

3.3 Licor negro

O processo de obtenção da celulose gera um subproduto denominado licor negro, o qual contém parte da madeira dissolvida (lignina), combinada com reagentes químicos utilizados no processo (SOSA, 2007). Segundo Foelkel (1982), o licor negro é uma substância extremamente complexa, que apresenta um grande número de compostos orgânicos em adição aos seus componentes inorgânicos.

Sosa (2007) afirma que o licor é considerado a soma dos seguintes constituintes:

Sólidos de entrada: sólidos obtidos da madeira dissolvida e do processo no digestor;

Misturas de sais: sulfato de sódio adicionado no licor;

Carbonato: carbonato de sódio adicionado ao licor no precipitador e evaporador.

Água: a água é removida no evaporador, e parte é adicionada durante o aquecimento do licor negro.

Segundo Wallberg et al. (2006) o licor é composto, basicamente, por 39-54% de lignina, 25-35% de carboidratos degradados, de 3-5% de extrativos e 18 a 25% de componentes inorgânicos. Cardoso, Oliveira e Passos (2006) relatam que a composição do licor de eucalipto, em percentual mássico é de: carbono (34,0-39,0%); oxigênio (33,0-38,0%); sódio (17,0-25,0%); enxofre (3,0-7,0%); hidrogênio (3,0-5,0%); potássio (0,1-2,0%); cloro (0,2-2,0%) e nitrogênio (<2,0%), além de outros (cálcio, silício, ferro, alumínio etc.). Mas, vale ressaltar que, a composição do licor dependerá da madeira utilizada, da relação de álcali/madeira empregada no cozimento, do rendimento do cozimento e teor residual de lignina presente na polpa (ADAMS et al.,1997).

3.4 Sistema de recuperação do licor negro

A etapa de recuperação do licor negro é considerada por muitos autores, essencial para o processo Kraft, pois tem como objetivo recuperar os compostos inorgânicos para serem reutilizados no digestor, gerar energia e vapor superaquecido para o processo, além de eliminar parte dos efluentes potenciais poluidores na indústria. Sosa (2007) ressalta que, por razões econômicas e

também ambientais, é absolutamente necessário o reaproveitamento do licor negro num processo denominado de recuperação dos produtos químicos.

De forma simplificada, Busnardo (1981) relata que a recuperação do licor negro ocorre da seguinte maneira: a lignina e outros compostos orgânicos da madeira mantêm a combustão, enquanto os compostos de enxofre (S) passam por uma série de reações. O fundido originado da fornalha é dissolvido em um licor branco fraco, sendo denominado de licor verde. O licor verde passa pelo processo de caustificação, produzindo assim o licor branco que será usado no cozimento. Sosa (2007) define a recuperação do licor negro como sendo um processo de queima do licor negro previamente concentrado acima de 60% de sólidos e enriquecido com sulfato de sódio (Na_2SO_4). Deve ressaltar que, a lignina é o principal combustível a ser queimado na caldeira de recuperação para a produção de energia necessária para a redução de sulfato a sulfeto e na formação do carbonato de sódio, que será posteriormente convertido em hidróxido de sódio. A queima gera também vapor que é utilizado em vários pontos da fábrica.

Visto a grande importância da unidade de recuperação do licor negro, a fábrica de celulose Kraft pode ser dividida em macrounidades, conforme se observa na figura 4 (SOSA, 2007). A primeira é responsável por se obter a polpa celulósica. A segunda é a de recuperação química e utilidades, cujos objetivos, segundo o mesmo autor, são de recuperar e regenerar os reagentes químicos e fornecer água, vapor, energia elétrica e ar comprimido para o processo em geral, além de tratar os efluentes.

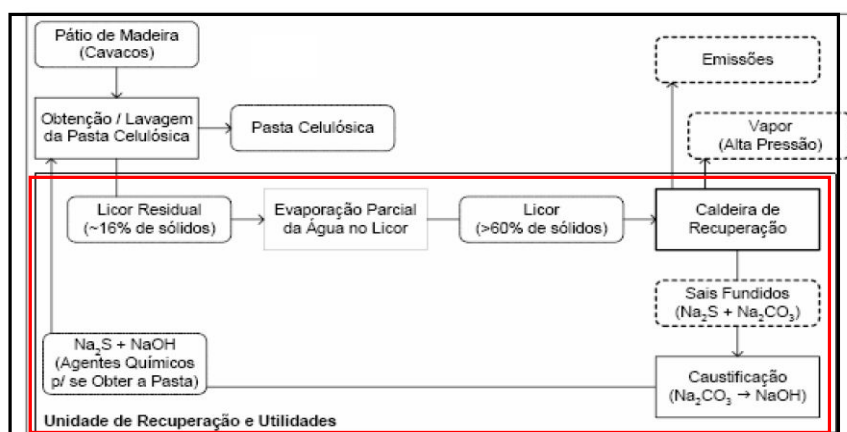


Figura 4 Duas macrounidades das fábricas de polpação Kraft. Fonte: Sosa (2007)

3.5 Lignina Kraft

A lignina removida da madeira por meio do processo Kraft pode ser utilizada para geração de energia na própria indústria de celulose ou ser precipitada do licor negro para sua utilização em diversos usos. Foelkel (2009) afirma que, existem inúmeras possibilidades para uso da lignina extraída e não mais apenas a queima em caldeira de recuperação. Esse mesmo autor esquematiza a utilização da biomassa vegetal em diferentes áreas e usos, como é possível observar na figura 5. A lignina pode ser utilizada tanto como fonte de energia, quanto como fonte de compostos químicos.

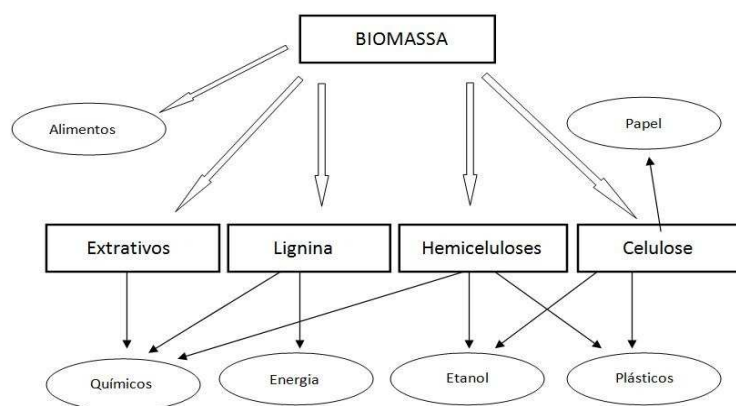


Figura 5 Esquema de áreas de utilização da biomassa vegetal. Fonte: Adaptado de Foelkel (2009)

Lora e Glasser (2002), Luong et al. (2011) e Veloso (1993) relatam que as ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, como subproduto da indústria de polpação, cujo principal aproveitamento ainda é como fonte de energia, pela queima, existindo uma forte tendência mundial em dar-lhes um aproveitamento mais nobre. Luong et al. (2011) ainda afirmam que frente à realidade das indústrias não conseguirem consumir todo o licor negro produzido, muitos estudos sobre a lignina foram e estão sendo realizados para a sua conversão em produtos de alto valor agregado.

Nesse mesmo enfoque, Kouisni et al. (2011) afirmam que o maior problema de recuperação do licor negro nas indústrias de celulose é de fato o alto preço da caldeira de recuperação. A quantidade de celulose produzida vem crescendo bastante nos últimos tempos. Assim, a planta da indústria também precisa ampliar para conseguir suprir a grande demanda, mas, como a instalação da caldeira de recuperação é muito cara, vem cada vez mais sendo objetivada a ampliação do uso da lignina residual do processo para outras finalidades, como a geração de energia (briquetes) ou síntese de adesivos para madeira. Segundo

Lora e Glasser (2002), atualmente, apenas uma pequena quantidade (1 a 2%) de lignina é precipitada e comercializada.

Segundo Foelkel (1977) a lignina Kraft pode ser isolada por precipitação a partir da acidificação do licor negro. Luong et al. (2011) e Lebo, Gargulak e McNally (2001) ressaltam que o processo de extração da lignina do licor negro é o primeiro passo para a utilização da lignina, pois visa a recuperar os materiais orgânicos valiosos a partir dos resíduos. Lebo, Gargulak e McNally (2001) afirmam que lignina Kraft é tradicionalmente extraída a partir de precipitação com ácido sulfúrico, sendo que a precipitação (extração) pode ser dividida em dois passos: no primeiro passo, o gás dióxido de carbono é usado para reduzir o pH do licor de 12 a 9-10 de uma maneira lenta e controlada. No segundo, o pH da solução é reduzido ainda mais, a 3 ou menos, com uma solução de ácido sulfúrico e posteriormente a lignina é lavada várias vezes para eliminar as impurezas e obter uma lignina mais purificada.

A lignina Kraft é solubilizada como grandes macromoléculas coloidais que são estabilizadas por grupos hidrofílicos ionizados. Os principais grupos responsáveis pela estabilidade são os grupos fenólicos hidroxílicos R-OH e os grupos carboxílicos R-COOH (BUSNARDO, 1981). Para Foelkel (1977) as ligninas Kraft contêm mais grupos carboxílicos que a lignina nativa e são esses grupos ácidos que ajudam a solubilização da lignina. Esse mesmo autor ainda caracteriza a lignina Kraft como um composto com alto teor de grupos fenólicos livres que se devem a hidrólise das ligações éter da lignina da madeira. Ressalta ainda que, a massa molecular da lignina é baixa, estando entre 1000 a 2000, devido à degradação da molécula durante o cozimento e que os fragmentos resultantes da degradação possuem similaridade química; o enxofre embora participe marcadamente na deslignificação, contribui pouco para a estrutura da lignina Kraft, já que ele atua como catalizador da reação; ainda afirma que, a lignina Kraft é menos condensada que a lignina do processo soda. Isso porque os

íons SH^- evitam essa condensação e também quebram a molécula recém-condensada.

Segundo Vazquez et al. (1997) o tipo do processo de polpação e o método de precipitação da lignina a partir do licor negro influenciam a estrutura e heterogeneidade da lignina. Adams et al. (1997) acrescentam que a conformação e o tamanho das macromoléculas de lignina e conseqüentemente as suas massas molares interligam-se diretamente ao pH do meio.

Bernier, Lavigne e Robidoux (2012) em um estudo sobre o ciclo de vida da lignina Kraft para a aplicação em polímeros, analisaram os impactos gerados por ela no meio ambiente. Assim, frente à significativa influência da lignina nas mudanças climáticas, os autores afirmam que, a utilização da lignina Kraft na composição de bioprodutos seria uma alternativa para a diminuição desses impactos. Segundo esses mesmos autores, se a lignina fosse incorporada em um polímero que impede a sua degradação por um período de tempo relevante, poderia considerar 100% de sequestro de carbono. Ressaltam, ainda, que esse benefício atribuído à lignina é na sua utilização direta, ou seja, os monômeros são utilizados sem nenhuma modificação química, secagem ou outros procedimentos diversos.

3.6 Utilização da lignina em adesivos para madeira

Segundo El Mansouri, Pizzi e Salvado (2007a) o registro da utilização comercial de adesivos de lignina para a colagem de madeira é escasso. No entanto, Alonso et al. (2004) e Çetin e Ozmen (2002a) afirmam que a lignina possui um grande potencial para muitos usos industriais e dentre eles destaca-se o uso como substituto do fenol, que possui origem petrolífera. Alonso et al. (2004) e Pizzi e Mittal (2003) afirmam que, considerando a estrutura

polifenólica da lignina na madeira, o adesivo à base desta, mostra-se bastante promissor.

Mankar et al. (2012) acreditam que o mercado de adesivos para madeira possui altos índices de crescimento e promete aumentos na utilização da lignina em adesivos para compósitos de madeira. Entretanto, para Mankar, Chaudhari e Soni (2012) os adesivos à base de lignina poderão ser considerados eficazes se conseguirem ser formulados com menores custos, com equipamentos convencionais, e reagirem nas mesmas condições de processamento e também atenderem à força de ligação exigida. Ping et al. (2011) complementam que para os adesivos “verdes” terem impacto significativo na substituição do material polimérico sintético, vai depender da disponibilidade e do preço do biopolímero, além da necessidade de alta qualidade dos polifenóis extraídos, para que estes possuam boa reatividade química.

Existe uma variedade de formulações de adesivos de lignina eficazes, mas nem todas podem ser utilizadas devido a dois problemas geralmente encontrados: a formulação tende a ser corrosiva e o adesivo de lignina tende a retardar o tempo de prensagem, consequentemente diminuindo a produtividade em escala industrial (PIZZI; MITTAL, 2003).

A maioria das tentativas industriais de utilização da lignina para adesivos de madeira é baseada em substituições parciais de fenol-formaldeído (FF) ou ureia-formaldeído (UF) (EL MANSOURI; PIZZI; SALVADO, 2007a). Segundo Pizzi e Mittal (2003), a reação de condensação da lignina não tem sido efetiva devido ao baixo número de posições livres no anel aromático e a sua baixa reatividade. Entretanto, segundo El Mansouri, Pizzi e Salvado (2007a) a baixa reatividade da lignina com formaldeído foi superada pela pré-metilação da lignina antes da adição nos adesivos fenólicos, ou seja, a lignina primeiramente foi reagida com formaldeído para posteriormente ser misturada no adesivo fenol-formaldeído. Segundo Çetin e Ozmen (2002a) uma potencial solução é a

fenolação, o que naturalmente aumenta o número de sítios ativos na lignina e de tal modo pode ser utilizada em porcentagens elevadas nas formulações de adesivos para madeira.

Mankar, Chaudhari e Soni (2012) relatam que, infelizmente, a lignina não é estruturalmente equivalente ao fenol. O fenol possui sítios livres no anel aromático na posição orto e para do grupo hidroxil enquanto na estrutura da lignina tem somente 35 grupos hidroxifenólicos e 5 grupos hidroxibenzílicos por 100 repetições de unidades C9.

Segundo Abdelwahab e Nassar (2011) os sítios ativos (C3 e C4) livres nos anéis aromáticos fenólicos das unidades de fenilpropano da lignina são zonas reativas importantes para a formulação de adesivos lignina-fenol-formaldeído, sob condições alcalinas. No entanto a lignina não é muito reativa com formaldeído, pois, contém um número moderado de C3 e C4 livres para reagir, mas possuem grande quantidade de grupos fenólicos. Por outro lado, a lignina Kraft tem um número maior de sítios ativos que outros tipos de ligninas, e é considerada como a melhor matéria-prima para a preparação de LPF (lignina- fenol-formaldeído).

Gothwal, Mohan e Gosh (2010) observaram que até 15% de substituição do fenol por lignina no adesivo fenol formaldeído não altera as propriedades físicas dos painéis, mas as forças de cisalhamento não são resistentes. Entretanto, afirmam que no geral, os adesivos à base de lignina são comparáveis com o adesivo fenol formaldeído e podem ser utilizados para a confecção de painéis de madeira.

Segundo Mansouri et al. (2010) para a substituição de elevadas proporções de fenol por lignina, nos adesivos fenol formaldeído, é necessária a sua fortificação por adição de adesivos sintéticos como o isocianato ou o fenol-formaldeído comercial, para que o produto final obtenha boas propriedades mecânicas e físicas.

Muitos trabalhos foram e têm sido feitos utilizando a lignina como constituinte dos adesivos para madeira e até mesmo, como componente ligante das partículas de madeira em painéis de madeira reconstituída.

Mancera et al. (2011) confirmaram a potencialidade de substituições parciais do adesivo fenol formaldeído por lignina Kraft (*softwood*) metiolada na confecção de painéis aglomerados. Neste estudo, avaliaram a propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos com diferentes porcentagens de lignina e observaram que o valor ótimo de substituição é de 15%. Os painéis aglomerados com 15% de lignina (em massa) obtiveram bons resultados, tanto para resistência a água, quanto para as propriedades mecânicas.

Olivares et al. (1988) estudaram a utilização de lignina Kraft de *Pinus radiata* como copolímero na síntese de adesivo fenol formaldeído (FF). O objetivo principal foi modificá-la quimicamente para aumentar sua reatividade. Assim, através da metilação da lignina, observaram que apenas as propriedades de tensão demonstravam melhoras no comportamento, sendo que as outras características permaneciam semelhantes ao do adesivo com lignina pura. Nesse mesmo trabalho os autores realizaram uma análise econômica e afirmaram que, a substituição da lignina por fenol seria economicamente viável para a formulação do adesivo, visto que, o preço da lignina é inferior ao do fenol.

Kouisni et al. (2011) analisando dois tipos de filtragem de lignina para síntese de adesivo lignina fenol formaldeído, não observaram diferenças entre os métodos. No mesmo trabalho concluíram que a porcentagem máxima de substituição do fenol por lignina, sem comprometimento das propriedades mecânicas, é de 30% em massa.

Abdelwahab e Nassar (2011) estudaram as condições ótimas de reação de síntese de lignina-fenol-formaldeído, utilizando lignina Kraft comercial. Esses mesmos autores, verificaram que as melhores condições para a síntese é temperatura de 80° C e tempo de reação de 4 horas. Os mesmos ilustraram

esquemáticamente a reação de lignina com fenol-formaldeído, conforme figura 6.

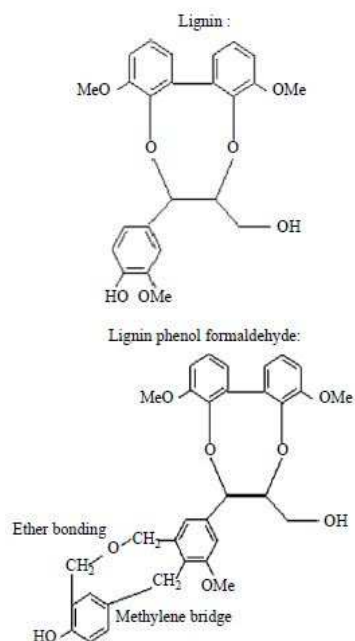


Figura 6 Esquema da lignina e lignina-fenol-formaldeído após sua síntese
Fonte: Abdelwahab e Nassar (2011)

Nesse mesmo trabalho foram avaliadas diferentes concentrações de substituição de lignina e puderam observar que, com o aumento da concentração da lignina houve um aumento na força adesiva. Tal fato foi justificado pelo incremento de ligações de reticulação, devido à grande extensão da molécula de lignina utilizada na síntese do adesivo.

Além da lignina Kraft, ligninas oriundas de outros processos de polpação também já foram e têm sido estudadas, com o objetivo de utilizá-las também no processo de síntese de adesivos.

Ligninas organossolúveis possuem maior solubilidade e apresentam propriedades térmicas melhores do que as ligninas sulfito e Kraft. As ligninas de gramíneas são mais reativas com o formaldeído quando comparadas às ligninas de madeira, devido à maior fração de compostos aromáticos na posição orto, necessária para a reação com formaldeído (PARK; DOHERTY; HALLEY, 2008).

Mansouri et al. (2010) formularam adesivos ecológicos e não tóxicos, com 95,5% constituintes naturais e que atenderam às exigências quanto à resistência e emissão de formaldeído. Utilizaram na formulação: lignina organossolúvel de palha de trigo, taninos e glioxal, um aldeído não tóxico e não volátil. Eles ressaltam que a grande vantagem desse adesivo é a não emissão de gases orgânicos tóxicos, um grande problema enfrentado pelos adesivos sintéticos atualmente utilizados para a fabricação de painéis de madeira.

Çetin e Ozmen (2002a) comparando adesivos sintetizados, utilizando lignina organossolúvel sem modificação e com modificação (fenolação) concluíram que a fenolação da lignina é uma modificação válida para a síntese de adesivos à base de lignina. Os adesivos produzidos utilizando lignina modificada, em teores de até 30% de substituição em massa, apresentaram taxas de emissão de formaldeído inferiores a 1% e o tempo de prensagem reduziu, consideravelmente, quando comparado as não modificadas.

Çetin e Ozmen (2002b) analisando as propriedades físico-mecânicas dos aglomerados produzidos com adesivos à base de lignina organossolúvel, que passaram pelo processo de fenolação, revelaram que, esse adesivo pode ser usado para a produção de painéis aglomerados. O desempenho físico-mecânico dos painéis produzidos, com até 30% de substituição, foram semelhantes ao dos painéis confeccionados utilizando o adesivo fenol-formaldeído (FF).

Wang, Leitch e Xu (2009) estudando lignina organossolúvel, extraída de gimnosperma, na síntese de adesivo fenol formaldeído com resol, afirmam que a

viscosidade e teor de sólidos do adesivo são parâmetros fáceis de ser modificados e afirmam que essas modificações podem ser feitas pela simples adição de água no adesivo. Observaram também, que, a substituição em elevadas porcentagens retarda a cura do adesivo, no entanto, em substituições inferiores a 50% (em massa) a temperatura de cura dos adesivos foi inferior a do adesivo fenol formaldeído. Ainda relatam que a adição de lignina diminui a estabilidade térmica dos adesivos, mas acreditam que, uma purificação da lignina antes da síntese do adesivo, para a remoção de açúcares alifáticos, melhoraria a estabilidade térmica do adesivo.

Visto a escassez de informações sobre os processos térmicos de adesivos em literatura, Khan e Asharaf (2007) avaliaram a degradação térmica de quatro tipos de adesivos fenol-formaldeído com substituição parcial de lignina oriunda de diferentes resíduos agrícolas e florestais. Formularam adesivos com substituição de parte do fenol do adesivo fenol-formaldeído por lignina de casca de eucalipto, bagaço de cana, casca de café e fibras de coco. Dividiram os eventos térmicos em quatro classes: 1- 100°C a 200°C: ocorreu uma perda de massa de 2 a 7%; 2- 200°C a 250°C: ocorreu uma perda de massa de 6 a 9%; 3- 250°C a 300°C: ocorreu uma perda de massa de 34 a 37% e 3- acima de 350°C: onde ocorre um rompimento das ligações alifáticas, sendo notada grande perda de massa nos adesivos com lignina de bagaço de cana e casca de coco. A maior perda de massa final foi observada para o adesivo à base de lignina oriunda do bagaço de cana, os autores acreditam que tal fato ocorreu devido à grande quantidade de grupos OHs presentes na composição química dessa lignina. Observaram também que o pico endotérmico dos adesivos ocorreu entre 85°C e 140°C, podendo inferir que a cura dos adesivos ocorre nessa faixa de temperatura.

Park, Doherty e Halley (2008), por meio de caracterização térmica dos adesivos fenol-formaldeído substituídos parcialmente com lignina extraída de

bagaço de cana em diferentes porcentagens, observaram que o valor ideal de substituição é de 30% em massa. A substituição do fenol em até 30% não alterou a estabilidade do adesivo. Nesse mesmo trabalho foram analisados dois métodos de purificação da lignina, sendo utilizado o ciclo-hexano/etanol e a purificação ácida. A purificação com ciclo-hexano mostrou-se mais eficiente, visto que, apresentou uma modificação estrutural mais uniforme na lignina obtida.

Vários autores têm estudado a lignina de resíduos agrícolas e florestais frente à grande necessidade de obter um uso para tais materiais. Dentre os diversos resíduos agrícolas o bagaço de cana merece destaque, pois, segundo Khan, Ashraf e Malhotra (2004) o bagaço de cana é geralmente queimado para fornecer energia necessária para a evaporação de água no processo de cristalização do açúcar em indústrias de beneficiamento. No entanto, cerca de 70%, em massa, é utilizado como combustível e os restantes são despejados em aterros ou simplesmente queimados como resíduos. Frente a isso, diversos usos alternativos têm sido estudados com o objetivo de utilizar esses resíduos, dando-os um destino mais nobre. Uma das alternativas propostas por diversos autores é a utilização da lignina presente nesse material para a síntese de adesivos para madeira. Khan, Ashraf e Malhotra (2004) propuseram analisar painéis confeccionados com lignina proveniente de bagaço de cana. Encontraram valores de resistência altos para adesivos de até 50% de substituição do fenol por lignina quando comparado aos valores de adesivo fenol-formaldeído. A lignina utilizada no trabalho foi extraída por NaOH (hidróxido de sódio) e precipitada e neutralizada com H₂SO₄ (ácido sulfúrico).

No processo de polpação sulfito, a madeira em cavacos é cozida em ácidos e as ligninas são sulfonadas de modo a se tornarem solúveis em água e, assim, separadas da celulose. As ligninas solúveis, obtidas por esse processo são denominadas ligninosulfonatos.

Segundo Pizzi e Mittal (2003), lignosulfonato quando tratado com ácido mineral forte a altas temperaturas forma-se difenilmetanos através de reações de condensação e regiões sulfonadas. A reatividade do lignosulfonatos depende da extensão do cátion. Grupos de álcool hidroxibenzílico e grupos de ácido sulfônicos no carbono A do anel aromático de algumas unidades de fenilpropano, na presença de ácido forte, reagem com o núcleo aromático de outro anel fenilpropano. Essa reação forma difenilpropano, formação similar a que ocorre na reação de adesivos fenolformaldeído. Lignosulfonatos também são reativos com formaldeído e podem fazer ligações de diversas maneiras, como o adesivo sintético fenol-formaldeído.

El Mansouri, Pizzi e Salvado (2007b) em um estudo sobre a reatividade da lignina de madeira com um aldeído não tóxico, o glioxal, composto substituto do formaldeído em adesivos para madeira, verificaram uma boa reatividade química desses compostos, o que gerou um adesivo com boas características de resistência e com tempos de prensagens comparáveis com os do adesivo fenol-formaldeído comercial.

Akhtar, Lutfullah e Zahoorulla (2011) estudando a potencialidade de uso de lignosulfonatos obtidos a partir de bagaço e palha de trigo e de uma gramínea como substituto do fenol, concluíram que os adesivos à base de lignina obtiveram resultados comparáveis ao de colas comerciais. Nos adesivos, em que houve a substituição, notaram uma diminuição nos valores de cisalhamento.. Observaram também que a diferença dos valores de resistência nos testes com os corpos de prova secos e após imersão em água fora bastante semelhantes, o que levou a concluir que, as linhas de cola obtidas pelos adesivos à base de lignina são resistentes à água.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

A lignina Kraft utilizada neste trabalho foi oriunda de uma empresa de celulose do estado de São Paulo.

A lignina em forma de pó foi precipitada do licor negro pela própria empresa por meio de modificação do pH. A figura 7 demonstra a lignina utilizada no trabalho.



Figura 7 Lignina Kraft em pó

4.2 Caracterização da lignina Kraft

Para a caracterização da lignina foi mensurado o pH, determinada sua cor e realizado a análise de infravermelho.

4.2.1 pH da lignina

Para a mensuração do pH da lignina foi adicionado em um *becker* 10 g de lignina em pó macerada e 100 mL de água destilada, e depois misturou-se até

obter uma solução homogênea. O teste foi realizado em um phmetroTec- 3MP-Tecnal, a uma temperatura de 25°C.

4.2.2 Classificação da cor

A classificação da cor da lignina foi realizada visualmente, por meio de comparação com a tabela de cores de Munsell: Munsell Soil Color Chart (MUNSELL SOIL COLOR COMPANY, 1975). Visto que, a cor da linha de cola nas madeiras reconstituídas é uma característica importante de ser analisada, por ser um parâmetro de qualidade estética do produto final.

4.2.3 Análise de infravermelho

A caracterização da lignina Kraft por infravermelho foi realizada no Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Lavras.

Para a análise orgânica qualitativa da lignina Kraft foi utilizado a técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio com pastilhamento de KBr (Brometo de potássio). Para a obtenção dos espectros foi utilizado o espectrofotômetro FRA ffinity-1, Shimadzu.

4.3. Preparo da lignina para a síntese dos adesivos

O processo de preparo da lignina Kraft e a síntese dos adesivos foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras.

4.3.1 Maceração

Para uma maior uniformização e dispersão, a lignina foi pilada com auxílio de um almofariz e pistilo. A necessidade da maceração foi constatada devido à presença de alguns aglomerados na lignina em pó.

4.3.2 Fenolação

Devido à baixa reatividade das ligninas Kraft com o formaldeído foi necessário realizar a fenolação. O intuito da utilização dessa metodologia foi de aumentar a reatividade e propiciar/facilitar a reação de síntese e polimerização do adesivo.

A fenolação das ligninas foi realizada conforme sugerido por Khan, Ashraf e Malhotra (2004). Segundo esses autores, a reação de síntese dos adesivos à base de lignina deve ser feita em duas etapas, sendo a primeira a fenolação da lignina e a segunda a reação da lignina fenolada com formaldeído, em meio alcalino.

Para a realização da fenolação foi colocado em um *becker* a lignina e fenol (p.a.), em quantidades(em massa) para uma proporção de 30; 40; 50 e 60% de lignina. A mistura lignina-fenol foi levada a banho-maria a uma temperatura de 40° C por 1 hora, para a obtenção de uma massa homogênea (lignina fenolada). Para posterior síntese do adesivo fenólico denominado lignina fenol formaldeído.

4.4 Síntese dos adesivos

Foram sintetizados adesivos fenólicos com e sem a adição de ligninafenolada. O adesivo sem a adição da lignina foi denominado de Fenol

Formaldeído, o qual foi utilizado como controle. Os adesivos sintetizados com adição de lignina fenolada, em diferentes porcentagens de substituição em massa foram denominados de lignina fenol formaldeído, precedido do número correspondente da porcentagem de substituição em massa de fenol por lignina, sendo assim denominados de lignina fenol formaldeído 30; 40; 50 e 60%.

Para padronização da síntese dos adesivos foi adotada a mesma metodologia para a síntese do adesivo fenol formaldeído e para os adesivos lignina fenol formaldeído. Atentou-se em manter os mesmos parâmetros experimentais, pH, temperatura e tempo de reação.

4.4.1 Síntese do fenol formaldeído

Para a reação de síntese do fenol formaldeído foi adicionado em um balão de fundo chato de duas entradas, acoplado a um condensador de refluxo o fenol, o formaldeído e metanol, os quais foram submetidos a aquecimento até 80° C e mantidos a essa temperatura por 4 horas após a adição paulatina de hidróxido de sódio (50%). A reação foi mantida sob constante agitação e teve sua temperatura constantemente verificada para evitar aumento excessivo da temperatura de reação.

Foram utilizados 90g de formaldeído (37%), 50g de fenol, 20g de metanol (50% v/v), 12 mL de NaOH (50%) para cada batelada de produção do adesivo fenólico.

4.4.2 Síntese de lignina fenol formaldeído

Após a fenolação da lignina foram realizadas as sínteses dos adesivos fenólicos lignina fenol formaldeído, conforme sugerido por Khan, Ashraf e Malhotra (2004), com algumas modificações.

Para a reação de síntese do adesivo lignina fenol formaldeído foi adicionado em um balão de fundo chato de duas entradas, acoplado a um condensador em uma entrada e com um termômetro na outra, a lignina fenolada, o formaldeído e metanol (CH₃OH). Estes reagentes foram submetidos a aquecimento até 80° C e mantidos a essa temperatura por 4 horas após a adição de hidróxido de sódio (50%), sob constante agitação. A agitação foi realizada por um agitador magnético. A proporção de fenol e formaldeído nos adesivos lignina fenol formaldeído foi mantida igual a do adesivo controle (fenol formaldeído). A substituição parcial da massa de fenol por lignina variou de 30% a 60%. A quantidade de metanol utilizada foi 20g (50% v/v) e de NaOH (50%) foi de aproximadamente 6 mL, em todos os adesivos sintetizados com a lignina Kraft. Na tabela 1 são representadas as quantidades de reagentes utilizados nas reações de síntese do adesivo lignina fenol formaldeído.

Tabela 1 Quantidades dos reagentes utilizados nas sínteses dos adesivos com lignina Kraft

Adesivos	Quantidades				
	Lignina (g)	Fenol (g)	Formaldeído (g)	Metanol (g)	NaOH (mL)
30%	15	35	90	20	6
40%	20	30	90	20	6
50%	25	25	90	20	6
60%	30	20	90	20	6

4.5 Adesivos estendidos

Após a síntese dos adesivos fenólicos, com e sem lignina em sua composição, eles foram estendidos com farinha de trigo. Foram adicionados 10% em massa de farinha de trigo nos adesivos. Em um *becker* foi pesado o adesivo e em outro o equivalente de farinha de trigo. Com o auxílio de um

bastão de vidro a farinha foi lentamente adicionada ao *becker* com o adesivo e misturada até a homogeneização da farinha e do adesivo.

4.6 Propriedades dos adesivos

Foram analisadas a viscosidade (cP), pH, teor de sólidos (%) e *gel time* (min.) dos adesivos sintetizados. Para todos esses testes foram realizadas três medidas e considerado a média dos valores encontrados, com exceção do pH que foi realizado apenas uma mensuração.

4.6.1 Viscosidade

Para a determinação da viscosidade utilizou-se o copo Ford com orifício de 4mm.

4.6.2 pH

O pH dos adesivos foi obtido por mensuração direta em aparelho denominado pHmetro. Utilizou-se o pHmetro Tecnal tec-3mp. A análise foi realizada a uma temperatura de 25 °C.

4.6.3 Teor de sólidos

A quantificação do teor de sólidos foi realizada pesando-se 1 g do adesivo em análise, o qual foi levado a estufa a $103\pm 3^{\circ}\text{C}$, por 3 horas. Posteriormente, foi retirado da estufa e deixado em dessecador, por 15 minutos, para que resfriasse até temperatura ambiente. Depois as amostras foram pesadas novamente. O teor de sólidos percentual foi calculado pela razão entre a massa final e a inicial.

4.6.4 *Gel time*

Foram utilizados 5 (cinco) gramas de cada adesivo para a determinação do tempo de gelatinização (*gel time*). O adesivo foi colocado em um tubo de ensaio e imerso em glicerina à temperatura de 130° C, ficando sob constante movimentação por meio de uma haste de vidro até que a resistência do adesivo atingisse a fase de gel. O tempo decorrido até a fase de gel foi anotado, e corresponde ao valor de *gel time*.

4.7 Análise estatística das propriedades dos adesivos

Para a análise das propriedades básicas, *gel time*, viscosidade e teor de sólidos considerou-se um delineamento inteiramente casualizado (DIC). Para a diferenciação entre as propriedades básicas dos adesivos foi utilizado o teste de média Tukey, a 5% de significância.

O modelo estatístico adotado está representado na Equação 1.

$$Y_{ij} = \mu + t_i + e_{ij} \quad (1)$$

Em que: Y_{ij} representa a observação do i -ésimo tratamento na j -ésima unidade experimental; μ representa uma constante geral associada a essa variável aleatória; t_i representa o efeito do i -ésimo tratamento (porcentagem de substituição de lignina no adesivo); e e_{ij} representa o erro experimental associado à observação Y_{ij} , suposto ter distribuição normal com média zero e variância comum σ^2 .

4.8 Resistência ao cisalhamento

Para avaliar a resistência da linha de col, realizou-se o teste de cisalhamento das juntas coladas, seguindo recomendações contidas na Norma ASTM D-2339 2008 (2011).

4.7.1 Produção dos sarrafos de madeira

Os corpos de prova para o teste mecânico foram confeccionados com madeira de *Pinus oocarpa* provenientes de povoamento localizado na Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.

Para a confecção dos sarrafos de madeira foi necessário, primeiramente, a retirada de tábuas. Posteriormente, elas foram levadas ao desengrosso. O processo de desengrosso mostrou-se necessário visto a pequena espessura exigida dos sarrafos (0,5 cm). Após o processo de desengrosso as tábuas foram levadas até a serra circular para a confecção dos sarrafos. Os sarrafos obtiveram dimensões finais de aproximadamente 30,5 cm X 10,2 cm X 0,5 cm (comprimento, largura e espessura) conforme mencionado na Norma ASTM D-2339 2008 (2011).

Após a produção, os sarrafos foram acondicionados em ambiente com boa ventilação e a temperatura ambiente, para evitar aparecimento de fungos e agentes xilófagos. No entanto, antes da colagem foi necessária a estabilização da umidade dos sarrafos em torno de 12%. Para a secagem dos sarrafos utilizou-se uma estufa a 60° C até alcançarem a umidade desejada. Foi utilizado um medidor elétrico para aferir a umidade média final dos sarrafos.

4.7.2 Confecção das juntas coladas

Para confecção das juntas coladas foram utilizados dois sarrafos sobrepostos. Foram utilizados os adesivos sintetizados com gramatura de

180g/m². O adesivo foi aplicado em um dos sarrafos de forma manual com o auxílio de uma espátula, a fim de distribuir uniformemente o adesivo em toda a área. Após a aplicação do adesivo os sarrafos foram colocados um sobre o outro e levados para assemblagem, cujos objetivos foram de melhorar o contato entre as chapas, facilitar a transferência e a penetração do adesivo na madeira. O tempo de assemblagem adotado foi de 2 minutos.

Posteriormente, as juntas foram levadas a uma prensa hidráulica com pressão de 7Kgf/cm² e temperatura 170° C durante 6 minutos, para a polimerização do adesivo, foi utilizada a mesma pressão, temperatura e tempo para todos os adesivos sintetizados para padronização dos parâmetros referentes ao processo.

Após a prensagem, as juntas coladas foram mantidas à temperatura ambiente até o resfriamento para posterior acondicionamento em sala de climatização, com condições de temperatura de 20±2°C e umidade de 65±3%, até massa constante. Após a estabilização da massa as juntas foram levadas até a serra de fita para confecção dos corpos de prova utilizados para realização do teste de cisalhamento. Para cada tipo de adesivo sintetizado foram produzidas cinco juntas coladas, totalizando 25 juntas.

4.7.3 Confecção dos corpos de prova para ensaio mecânico

Os corpos de prova foram confeccionados em serra circular com dimensões estabelecidas na Norma ASTM D-2339 2008 (2011). Primeiramente foram retiradas tiras com dimensões aproximadas de 8,26 X 2,54 cm. Após a retirada dessas tiras, foi realizado, com auxílio da serra de fita, sulcos de 0,32 cm, em ambos os lados da junta colada. Os sulcos foram feitos de forma a não ultrapassar a linha de cola. Na figura 8 pode-se observar as dimensões e

localização dos sulcos no corpo de prova. A direção das fibras da madeira é paralela ao comprimento do corpo de prova.

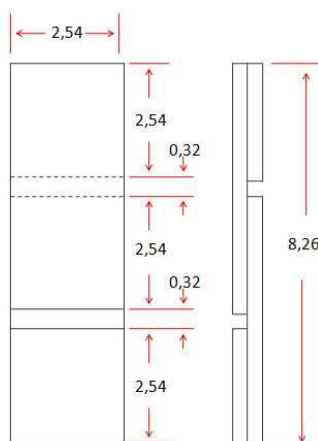


Figura 8 Representação do corpo de prova utilizado para o teste mecânico de cisalhamento. Fonte: Adaptado de ASTM D-2339 2008 (2011)

4.7.4 Teste mecânico dos corpos de prova

O teste mecânico nos corpos de prova foi realizado em duas condições diferentes, sendo um após a aclimação (20°C e 60% de UR) e o outro após 24 horas de imersão em água.

Os corpos de prova foram submetidos ao teste de tensão de ruptura ao cisalhamento (resistência da linha de cola) em uma máquina pneumática de ensaio de cisalhamento na colagem, marca Contenco-Pavitest1.01-0, modelo I 4230, instalada no Laboratório de Adesão e Adesivos, na Unidade Experimental de Produção de Painéis de Madeira (UEPAM).



Figura 9 Máquina de ensaio utilizada para o teste de cisalhamento da linha de cola. Em detalhe a garra do equipamento

A taxa de carregamento da máquina de ensaio foi compatível com a determinada pela norma adotada (600 a 1000 lb/min) e o software para auxílio no processamento e coleta dos dados foi o Pavitest.

A tensão de ruptura ao cisalhamento foi obtida dividindo a carga máxima pela área solicitada.

Após o ensaio de ruptura dos corpos de prova após aclimação e após imersão em água, com o auxílio de uma lâmina reticulada, determinou-se o percentual de falha na madeira, sendo considerada a média encontrada entre três inspeções. As avaliações da percentagem de falhas na madeira foram realizadas de acordo com critérios estabelecidos pela ASTM D-3110 (ASTM, 1994).

Quanto maiores os valores de falhas na madeira decorrentes de ensaio mecânico de cisalhamento da linha de cola melhor o desempenho do adesivo. Quando a ruptura ocorre na madeira e não na linha de cola é devido à alta

resistência da linha de cola ao esforço aplicado; a linha de cola resiste à tensão aplicada, mas a madeira não suporta e rompe.

4.8 Análises do ensaio mecânico

Para a análise da propriedade mecânica dos adesivos foram calculadas as médias e os desvios padrão do valor de tensão de cisalhamento na linha de cola.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da lignina

Os resultados da caracterização da lignina quanto ao pH, cor e infravermelho são apresentadas a seguir.

5.1.1 pH e cor

A reação de síntese do adesivo à base de lignina foi realizada em condições alcalinas para favorecer a reação de hidroximetilação e retardar a polimerização (PIZZI, 1989). O potencial hidrogeniônico da lignina obtido foi de 10, 20. A alcalinidade da lignina é um fator importante para o controle do grau de polimerização do adesivo, visto que, com a utilização de lignina ácida a viscosidade do adesivo aumenta muito rapidamente indicando uma rápida polimerização do adesivo.

A cor foi classificada visualmente, por método comparativo, como 10YR 2/1, cuja denominação equivalente é *Black*, segundo Munsell Soil Color Company (1975). A figura10 mostra a cor da lignina utilizada neste trabalho.



Figura10 Lignina Kraft utilizada na reação de síntese de adesivo fenólico. Cor bastante escura, classificada por Munsell Soil Color Company (1975), como *Black*

A cor da lignina é uma característica a ser analisada, pois influencia a coloração dos adesivos. A cor dos adesivos utilizados para a confecção de materiais reconstituídos de madeira é uma característica estética amplamente avaliada, principalmente quando o material não recebe acabamentos superficiais tornando visíveis as linhas de cola.

5.1.2 Infravermelho (IR)

A chamada radiação infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas. A porção de maior utilidade para o estudo de moléculas orgânicas situa-se entre 4000 e 400 cm^{-1} , denominada de infravermelho médio.

Devido ao fato da lignina ser um material amorfo, constituído de monômeros de estrutura química de grande complexidade, de distribuição variável no polímero ou, mesmo formada de diferentes frações de macromolécula, não é possível aplicar a teoria de grupo para a interpretação de seus espectros (MORAIS, 1987). Na metodologia de interpretação de espectros IV de ligninas são empregados compostos-modelo que podem ser usados como padrões ou então para relacionar alguns picos de absorção.

Na figura 11 observar-se o espectro da análise de infravermelho médio da lignina Kraft, embora as bandas na região de impressão digital não estejam muito intensas.

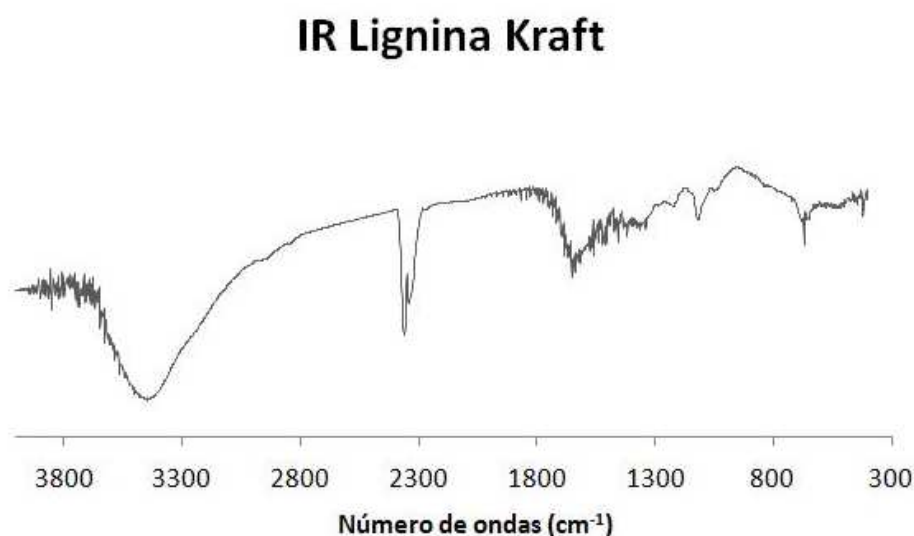


Figura 11 Espectro IR da lignina Kraft

Como referência para a análise do espectro foram utilizados os dados contidos nos trabalhos elaborados por Jung e Himmelsbach (1989), Morais, Piló-Veloso e Nascimento (1993) e Sarkanen e Ludwig (1971). Verifica-se algumas bandas de absorção comuns entre a lignina de madeira de folhosas e a lignina Kraft. Dentre as quais destacam a absorção em 3400 cm⁻¹ atribuído aos

grupos hidroxílicos; 2936 cm^{-1} aos CH alifáticos e o 1415 cm^{-1} aos C-C de anéis aromáticos (seta, figura 12). A absorção em 1327 cm^{-1} comprova a existência de anéis siringílicos (seta, figura 12) e a banda compreendida entre 1240 e 1230 cm^{-1} confirma a existência de anéis guaiacílicos (seta, figura 12).

IR Lignina Kraft ($1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$)

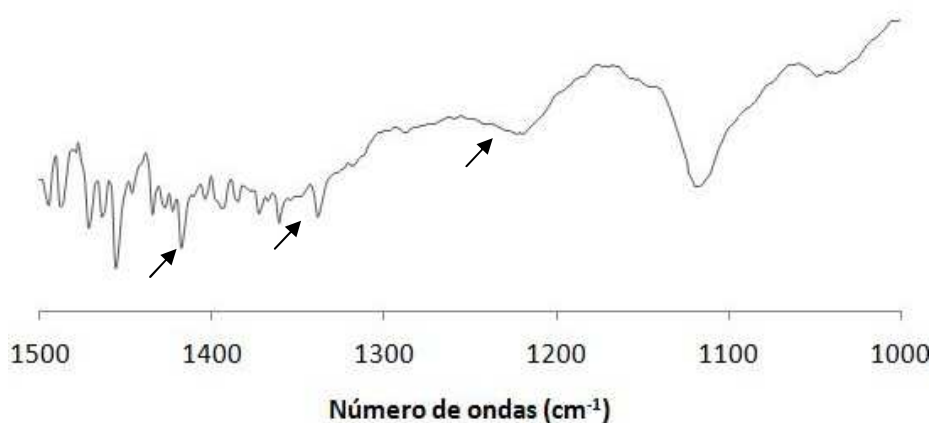


Figura 12 Detalhe do espectro IR da lignina Kraft de 1000 a 1500 cm^{-1}

Evidencia-se a presença de carboidratos devido à banda de absorção entre 1056 e 1024 cm^{-1} , que correspondem, possivelmente, a fragmentos de hemicelulose.

Alguns picos muito evidentes encontrados no espectro da lignina Kraft não são encontrados na lignina extraída da madeira por outros métodos de extração. A absorção entre 2300 e 2400 cm^{-1} não é detectada na lignina de madeira moída de *Eucalyptusspp* (PERISSOTO, 2005), na lignina de *Eucalyptusspp* extraída pelos métodos de polpação acetossolve e formacell (BENAR, 1996). Entretanto, Perissoto e Ramos (2002) analisando o espectro de lignina Kraft de *Eucalyptusspp*, obtidas pelo método convencional, detectaram a

existência dessa banda que está associada à presença de CO₂, gás utilizado na precipitação da lignina Kraft do licor negro.

A presença de uma banda larga e intensa na região de 3400cm⁻¹, referente à deformação axial simétrica das hidroxilas (-OH) fenólicas e dos grupos alcoólicos presentes na lignina Kraft, é a característica essencial para a síntese dos adesivos de lignina fenol formaldeído.

5.2 Caracterização dos adesivos

A caracterização dos adesivos quanto a cor, propriedades e resistência mecânica de cisalhamento são apresentadas a seguir.

5.2.1 Cor

Na tabela 2 são representados os dados referentes a cor, value/croma e denominação da cor dos adesivos fenólicos sintetizados.

Tabela 2 Caracterização da cor dos adesivos fenólicos

ADESIVOS*	Cor	Value/croma	Denominação
F.F	5R	4/8	Red
30%	7.5 YR	2,5/1	Very dark Brown
40%	10 YR	2/2	Black
50%	10 YR	2/1	Black
60%	10 YR	2/1	Black

*F.F: fenol formaldeído; 30%, 40%, 50% e 60%: identificação do número referente à substituição dos adesivos por lignina em diferentes porcentagens em massa

Para a classificação da cor dos adesivos foi utilizada a tabela para solos de Munsell, na qual não foi possível identificar uma cor idêntica para o adesivo fenol formaldeído, sendo utilizadas a cor, value e croma que mais se aproximou.

O adesivo fenol formaldeído apresentou cor denominada vermelha (*red*). Segundo Marra (1992) coloração de adesivos fenólicos podem variar de “palha” ou *beer color* até varias escalas de vermelho. Ainda relata que após a cura, elas normalmente apresentam coloração vermelha, que é uma boa indicação de ligações fenólicas.

Observa-se que, a adição de lignina no adesivo fenólico modificou sua cor. O adesivo fenol fomaldeído possui cor vermelha e com a substituição de 30% a cor torna-se marrom e com substituição de 40% ou mais, o adesivo passou a apresentar cor preta, ou seja, quanto maior a substituição mais escuro o adesivo, sendo mantida a mesma cor para a substituição de 50% e 60%. Na Figura12 é representada a fotografia do adesivo fenol formaldeído e do adesivo lignina fenol formaldeído 50%, após a polimerização em estufa a 130°C por 4 horas, evidenciando a grande diferença de cor.

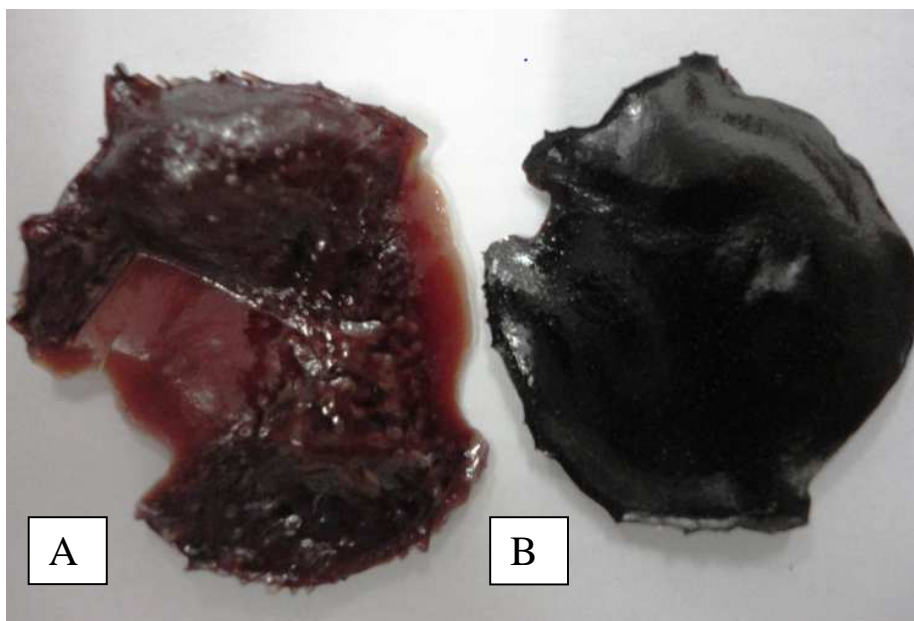


Figura12 Adesivos após polimerização. (A) adesivo fenol formaldeído e (B) lignina fenol formaldeído (50%)

5.2.2 Propriedades dos adesivos

Na tabela 3 são representados os valores das propriedades dos adesivos.

Tabela 3 Propriedades dos adesivos sintetizados

ADESIVOS	pH	Teor de Sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Gel time (min)
FF	10,83	49,09 (b)	441,25 (b)	10,58 (a)
30%	10,92	45,45 (b)	506,05 (a)	7,21 (b)
40%	11,02	53,61 (a)	438,66 (b)	8,03 (b)
50%	11,37	45,92 (b)	411,21 (b)	6,29 (c)
60%	10,76	29,86(c)	220,18 (c)	7,90 (b)

Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

Observa-se que o pH dos adesivos sintetizados variou de 10,79 a 11,37, valores similares. Segundo Marra (1992) os valores de pH para adesivos fenólicos para colagem de madeira de natureza alcalina variam pH entre 9 a 12. Esse mesmo autor relata que na linha de cola, o alto pH tem duas funções importantes, sendo a primeira a limpeza da superfície da madeira por dissolução de certos contaminantes que acabam fazendo parte do filme curado, porém tal fato gera um enfraquecimento da coesão do filme. No entanto, esse enfraquecimento é superado pelo efeito benéfico da limpeza da superfície. A segunda função é o inchamento da madeira e a abertura da estrutura da parede celular para melhorar a penetração e ancoramento do adesivo.

Os teores de sólidos (%) dos adesivos foram inferiores a 50%, excetuando o de 40% de substituição, o qual apresentou teor de sólidos superior a 50% (53,61%). O adesivo com substituição de 60% foi o que apresentou menor teor de sólidos (29,86%). Pode-se inferir que o teor de sólidos do adesivo com alta taxa de substituição obteve valor baixo de teor de sólidos, devido à baixa reatividade da lignina com formaldeído, sendo assim, houve evaporação

do formaldeído não reagido, além da água formada na reação resultando em baixo teor de sólidos.

Outro fator que pode ser um indício de que a lignina e formaldeído tiveram baixa reatividade, é o fato de sua viscosidade apresentar valor inferior aos dos outros adesivos analisados. As viscosidades dos adesivos diferiram, sendo o maior valor encontrado para o adesivo com 30% de lignina.

O *gel time* diferiu entre os adesivos sintetizados, sendo que, para o fenol formaldeído foi encontrado o maior valor e para o de substituição de 50% o menor valor. Nota-se que para todos os adesivos com lignina na constituição o valor de *gel time* foi menor quando comparado ao fenol formaldeído, o que sugere um menor tempo de polimerização dos adesivos com lignina. A redução do valor de *gel time* neles pode estar associado ao aumento da reticulação do adesivo com a adição da lignina em sua composição.

As propriedades dos adesivos são características que dependem do tipo de adesivo, da pureza dos reagentes utilizados, dos fatores relacionados à síntese, além de outros fatores. No entanto, a título analítico faz-se algumas comparações a seguir.

Khan, Ashraf e Malhotra (2004) caracterizando adesivo de lignina de bagaço de cana encontrou valor de *gel time* de 225 segundos, valor esse inferior ao encontrado neste trabalho. Vale ressaltar que esse valor foi obtido a uma temperatura de 100°C, temperatura inferior a utilizada neste trabalho (130°C), o que pode ter superestimado o valor encontrado por Khan, Ashraf e Malhotra (2004). Essa diferença de *gel time* demonstra a grande diferença de reatividade entre as diferentes ligninas utilizadas na reação de síntese dos adesivos lignina-fenol-formaldeído. Segundo Ramires (2010) a lignina extraída do bagaço de cana possui um maior número de centros ativos frente ao formaldeído, por conter maior proporção de anéis aromáticos do tipo *p*-hidroxifenila em relação aos outros tipos de lignina.

Akhtar, Lutfullah e Zahoorulla (2008) encontraram valores de viscosidade e teor de sólidos, para adesivos fenol formaldeído lignosulfonatos, variando de 917 cP a 1322cP e 52,27 a 65,00%, conforme a concentração de lignina na formulação, valores superiores ao encontrados para os adesivos sintetizados neste trabalho.

Abdelwahab e Nassar (2011) estudando a otimização da síntese de adesivo lignina fenol formaldeído para madeiras obtiveram valores elevados de teor de sólidos para altas temperaturas (80 e 100°C) e tempo de reação de 4 horas, sendo encontrado respectivamente valores de 50,7 e 60,2%.

Na tabela 4 são representados os valores médios das propriedades dos adesivos sintetizados e com adição de 10% de farinha de trigo.

Tabela 4 Propriedades dos adesivos com adição de 10% de extensor

ADESIVOS estendidos	pH	Teor de Sólidos (%)	Gel time (min)
FF	10,67	53,66 (a)	1,40(c)
30%	10,84	49,87(b)	1,62 (a)
40%	10,98	53,49 (a)	1,99 (a)
50%	11,12	50,66(b)	1,61 (ab)
60%	10,59	37,41(c)	1,54 (b)

Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância

De acordo com os resultados, observa-se que nos adesivos estendidos ocorreu uma redução no pH e *gel time* e um aumento do teor de sólidos. A redução do *gel time* pode ser explicada devido à alta viscosidade do adesivo mesmo em temperaturas elevadas, fazendo com que a fase de gel aparecesse mais rapidamente.

Não foi possível a mensuração da viscosidade, devido ao seu grande aumento em relação ao adesivo não estendido, não sendo possível a utilização do equipamento disponível para análise (copo Ford, 4 mm). Esse fato pode ser explicado, tendo em vista a possível gelatinização do amido após sua adição no

adesivo fenólico. Segundo Pizzi e Mittal (1994), o aumento da viscosidade nos adesivos está diretamente relacionado ao aumento do peso molecular, que acontece durante sua polimerização. Portanto, seguindo o raciocínio desses autores, pode-se inferir que o aumento da viscosidade nos adesivos estendidos pode ter sido causado pelo aumento do tamanho de suas cadeias poliméricas, devido à ocorrência de algum tipo de ligação ou interação entre as moléculas de amido do extensor e as do adesivo de lignina e do fenol formaldeído, além do aumento no teor de sólidos.

Rowell (2012) relata que o principal propósito da utilização de extensores é a redução do custo do adesivo, mas que também nota-se melhora em algumas propriedades adesivas. Segundo Iwakiri (2005) os extensores são substâncias à base de amido ou proteínas que possuem alguma característica adesiva. E ressalta que, são diversas as vantagens da utilização de extensores em adesivos para madeira, dentre as quais: redução do custo final do adesivo; Prolongar o “tempo de panela¹” e aumentar o tempo de tolerância do tempo de montagem das laminas; aumentar a viscosidade do adesivo melhorando as condições de espalhamento e absorção; evitar a redução acentuada da viscosidade do adesivo na fase inicial do aquecimento. Dentre as desvantagens, o mesmo autor cita o aumento da absorção de água e da susceptibilidade ao ataque de insetos.

5.2.3 Resistência ao cisalhamento

Os valores do teste de cisalhamento dos corpos de prova confeccionados com adesivo sem extensores, sem imersão em água e após a imersão por 24 horas em água, estão representados no gráfico 1.

¹ Termo relacionado à vida útil do adesivo. Diz-se que o “tempo de panela” ocorre quando o adesivo atinge o ponto de máxima viscosidade admissível para a sua aplicação.

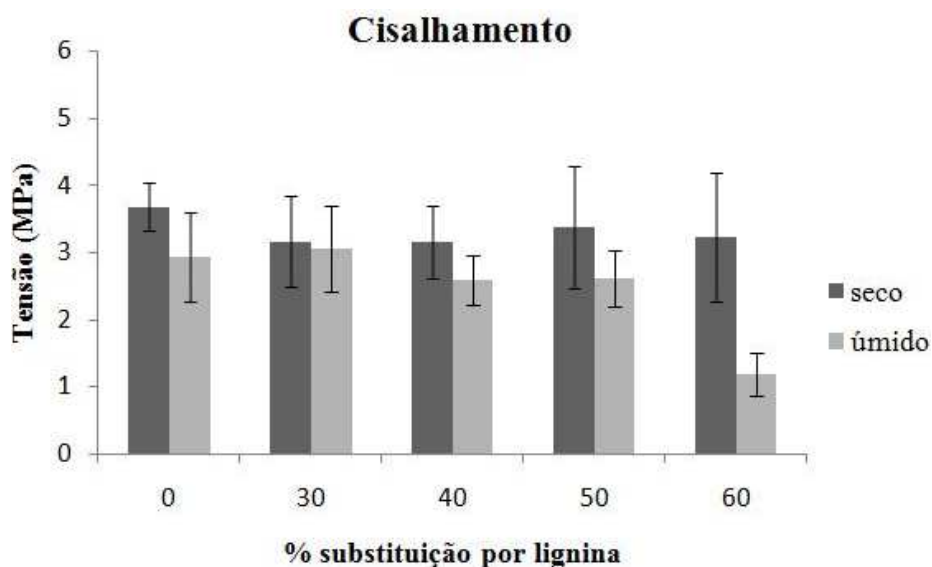


Gráfico 1 Resistência ao cisalhamento - adesivos sem extensor, sem e após imersão em água por 24 horas

O valor de tensão de cisalhamento na linha de cola para os adesivos sintetizados, tanto para o fenol formaldeído quanto para os com substituição de lignina de até 50% de substituição, apresentaram valores similares. Entretanto, o valor do adesivo com 60% de substituição, apresentou valor inferior, o que pode ser justificado devido à baixa viscosidade do adesivo e o baixo teor de sólidos. Uma baixa viscosidade do adesivo, segundo Iwakiri (2005), pode gerar uma linha de cola faminta, devido à grande penetração nos poros da madeira, o que compromete a qualidade de adesão. Segundo Marra (1992), a performance do adesivo é dependente das suas propriedades reológicas. E dentre essas propriedades reológicas destaca-se a viscosidade como fator ponderante.

Abdelwahab e Nassar (2011) estudando adesivo lignina fenol formaldeído em diferentes concentrações de lignina encontraram valores crescentes para a tensão de cisalhamento em crescentes concentrações de lignina

(de 0% até a de 70%). Os valores encontrados por esses autores variaram de 1,58 MPa para os adesivos 0% de lignina até 4,53 MPa para adesivos com 70% de lignina, sendo que para o adesivo de 90% de lignina a tensão de cisalhamento apresentou queda 3,82MPa, mas ainda superior ao adesivo fenol formaldeído (0% de lignina). Os valores encontrados para os adesivos lignina fenol formaldeído por esses autores foram similares aos encontrados neste trabalho. Já o valor encontrado para o adesivo fenol formaldeído foi inferior (1,58 MPa).

No gráfico 1, nota-se que, após imersão por 24 horas em água os adesivos apresentaram uma redução no valor da tensão de cisalhamento para todos os adesivos sintetizados. Para o adesivo fenol formaldeído e para o de 40% de substituição foram encontrados os maiores valores de tensão de cisalhamento, sendo que, com o aumento da porcentagem de substituição de lignina verificou-se uma diminuição na tensão de cisalhamento. O menor valor encontrado foi para a substituição de 60% seguido da de 50%. Tal fato demonstra a diminuição da resistência à água quando adicionado lignina na composição do adesivo. Diversos autores relatam a diminuição de resistência à água com a inserção de lignina aos adesivos fenólicos, dentre os quais El Mansouri, Pizzi e Salvado (2007a) relataram que a diminuição da força de ligação interna em aglomerados produzidos com adesivos à base de lignina oriunda do processo Sulfito e Çetin e Ozmen (2002b) que relataram diminuição da ligação interna em aglomerados produzidos com adesivo com lignina organossolve. El Mansouri, Pizzi e Salvado (2007b) também relataram uma diminuição da força de ligação interna. Entretanto, Akhtar, Lutfullah e Zahoorulla (2011) analisando o adesivo fenol formaldeído lignosulfonato encontraram valores semelhantes de resistência em juntas coladas, em condição seca e úmida.

Os valores médios de falha na madeira, em condição seca e úmida, dos corpos de prova confeccionados com os diferentes adesivos, são representados na tabela 5.

Tabela 5 Falha na madeira - adesivos com extensor, sem e após imersão em água

ADESIVO	FALHA NA MADEIRA (%)	
	Sem imersão	Após imersão
FF	86,4 ±10,0	9,5 ±16,2
30%	92,3 ±6,2	46,5 ±32,8
40%	55,6 ±29,2	7,3 ±6,9
50%	84,9 ±14,4	21,3 ±22,7
60%	79,5 ± 22,1	32,3 ± 28,1

Quanto à análise visual de falha na madeira, sem imersão, o menor resultado foi para o adesivo com 40% e a maior para o com 30% de substituição. Todos os valores de falha na madeira encontrados neste trabalho foram maiores que aos encontrados por Carneiro et al. (2009) e por Mori et al. (2001), os quais encontraram respectivamente valores menores que 10% e 32%, ambos estudando adesivos produzidos com taninos de *Eucalyptus grandis*. O alto valor de falha na madeira sugere que a linha de cola foi mais resistente ao cisalhamento que a madeira, pois essa resiste à carga aplicada e esta se rompe.

Santos (2001) encontraram valores de falha na madeira entre 49,45 e 22,03% para os adesivos de creosoto e de 94,58% para o adesivo fenol formaldeído. Os adesivos com creosoto apresentaram falha na madeira menor quando comparados aos adesivos de lignina, mas o adesivo fenol formaldeído apresentou valor maior que o sintetizado neste trabalho.

Após imersão por 24 horas em água os adesivos apresentaram uma redução no valor de falha na madeira para todos os adesivos sintetizados.

As menores falhas na madeira foram para o adesivo com substituição de 40% e para o fenol formaldeído; a maior para o adesivo com 30% de substituição. Santos (2001) encontraram valores para falha na madeira em condições úmidas entre 4,04 e 37,71% valores inferiores aos encontrados neste trabalho (7,3 e 46,5%).

Embora o valor de tensão de cisalhamento para o adesivo fenol formaldeído após imersão em água tenha apresentado valor próximo ao do seco, a falha na madeira, após imersão, apresentou valor médio baixo. Tal fato pode indicar uma baixa reticulação, um baixo número de ligações cruzadas no adesivo após sua polimerização, devido aos fatores de processo de síntese do adesivo. Visto que, uma das qualidades do adesivo fenol formaldeído comercial é sua alta resistência à umidade (MARRA, 1992).

Os valores médios de resistência ao cisalhamento, sem imersão e após imersão em água por 24 horas, dos corpos de prova confeccionados com adesivos estendidos, são representados no gráfico 2.

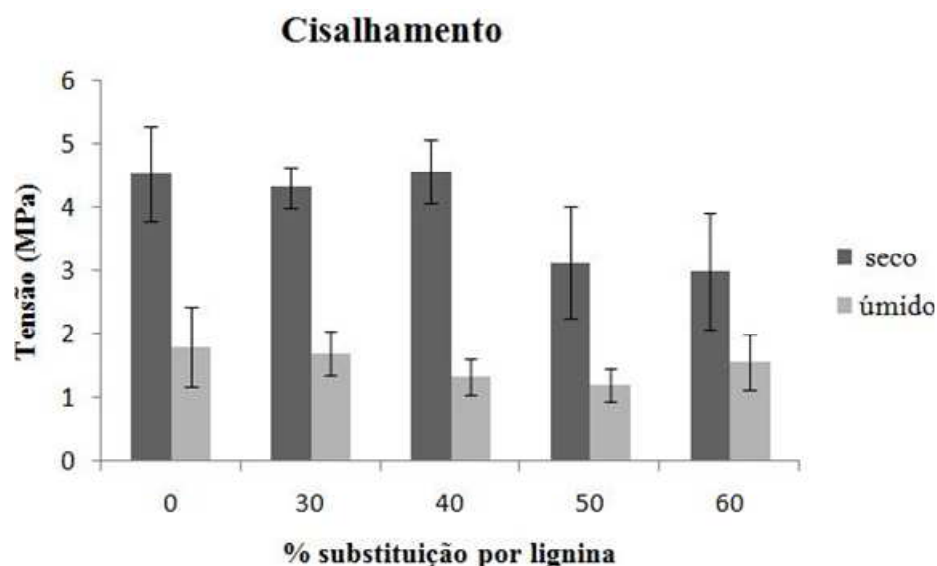


Gráfico 2 Resistência ao cisalhamento - adesivos com extensor, sem e após imersão por 24 horas em água

O valor de tensão de cisalhamento para os adesivos estendidos, exceto para o de substituição de 50%, mostraram aumento quando comparado com os adesivos sem extensores, como notar-se no gráfico 2. Tal fato pode estar

relacionado ao aumento da viscosidade do adesivo o qual pode ter proporcionado uma melhora na transferência, na umectação e na penetração (movimentos do adesivo na Madeira), resultando em uma linha de cola mais resistente.

Observa-se que, sem imersão em água, os maiores valores de tensão de cisalhamento encontrados foram para o adesivo fenol formaldeído e para os com substituições de 40% e 30% de lignina.

No gráfico 2, pode-se uma grande redução na tensão de cisalhamento em todos os adesivos extendidos após a imersão em água.

Segundo Selbo (1975) os extensores são utilizados em adesivos quando não necessita de alta resistência à umidade, devido à diminuição desta propriedade nos adesivos extendidos. Iwakiri (2005) ressalta que, a redução de resistência à água é uma das desvantagens da utilização de extensores em adesivos para madeira.

Os valores de falha na madeira dos corpos de prova confeccionados com adesivo com extensores sem e após imersão em água são representados na tabela 6.

Tabela 6 Falha na madeira - adesivos com extensor, sem e após imersão em água

ADESIVO	FALHA NA MADEIRA (%)	
	Sem imersão	Após imersão
FF	95,8 ±7,0	1,9 ±3,7
30%	97,4 ±2,5	0,9 ±1,9
40%	89,9 ±16,1	0,00
50%	91,5 ±10,2	1,3 ±2,5
60%	94,7 ± 11,8	0,00

Observa-se na tabela 6 que houve um aumento no valor de falha na madeira nos adesivos extendidos sem imersão em água quando comparado aos adesivos sem extensor. Fato que pode estar relacionado à melhora das

propriedades dos adesivos após a adição do extensor, principalmente ao aumento da viscosidade. O aumento da viscosidade pode ter gerado uma linha de cola de melhor qualidade.

Após a imersão verifica-se uma redução da falha na madeira. Observa-se que para os adesivos de 40% e 60% não verificou nenhuma falha na madeira, o que ressalta a baixa resistência dos adesivos estendidos após a imersão em água.

5 CONCLUSÕES

- A lignina Kraft de eucalipto analisada apresentou pH básico e coloração escura.
- A análise de IR evidenciou que, a lignina Kraft apresentou bandas referentes à hidroxila fenólica e carboidratos, que podem ser resíduos de hemicelulose. A hidroxila fenólica é fundamental para reação de síntese do adesivo, e a presença de carboidratos pode ter interferido no desempenho final dos adesivos.
- A adição de lignina na composição dos adesivos os tornou escuros, variando sua cor de marrom a preta, conforme aumento da substituição.
- As propriedades básicas dos adesivos apresentaram diferenças, sendo notado que, de maneira geral, com o aumento da substituição o teor de sólidos, gel *time* e viscosidade diminuíram.
- A adição de extensor nos adesivos ocasionou um aumento do teor de sólidos e viscosidade e o *gel time* apresentou diminuição.
- Os valores de resistência da linha de cola mostraram-se semelhantes nos adesivos sem extensor, até substituição de 50%. Nos adesivos estendidos notou-se um aumento da tensão quando comparados com sem extensor, exceto para o de 50%. Com o aumento da substituição houve uma diminuição do valor de tensão. Todos os adesivos após imersão em água obtiveram redução no valor de tensão.
- Os adesivos lignina fenol formaldeído apresentaram valores de tensão similares ao fenol formaldeído sintetizados nas mesmas condições, sendo possível o uso de lignina Kraft em formulações de adesivos fenólicos para Madeira.

REFERÊNCIAS

ABDELWAHAB, N. A.; NASSAR, M. A. Preparation, optimisation and characterisation of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive. **Pigment & Resin Technology**, London, v. 40, n. 3, p. 169-174, 2011. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000292343700004 >. Acesso em: 23 ago. 2013.

ADAMS, T. N. et al. **Kraft recovery boilers**. New York: Tappi, 1997. 381 p.

AKHTAR, T.; LUTFULLAH, G.; ZAHOORULLA, H. Lignonsulfonate-phenolformaldehyde adhesive: a potential binder for wood panel industries. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, Islamabad, v. 33, n. 4, p. 535-538, Aug. 2011. Disponível em: <<Goto ISI>://WOS:0002972 07600015 >. Acesso em: 12 set. 2013.

ALONSO, M. V. et al. Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resin resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 419, n. 1/2, p. 161-167, Sept. 2004. Disponível em: <<Goto ISI>://WOS:000223762 400021>. Acesso em: 12 set. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: 23 maio 2013.

BENAR, P. **Ligninas acetossol e formacell de eucalipto e de bagaço de cana**: isolamento, fracionamento, caracterização e uso como componente de resinas fenólicas do tipo resol. 1996. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

BERNIER, E.; LAVIGNE, C.; ROBIDOUX, P. Y. Life cycle assessment of kraft lignin for polymer applications. **The International Journal Life Cycle Assessment**, Cincinnati, v. 18, p. 520-128, 2013.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Plant Biology**, Stuttgart, v. 54, p. 519–546, 2003.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Intercience, 1963.

BUSNARDO, C. A. **Estudo sobre a deslignificação da madeira de *Eucalyptusurophylla* de origem híbrida, pelo processo Kraft, para a produção de celulose**. 1981. 216 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1981.

CARDOSO, M. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). 1998. 61 p. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

CARDOSO, M.; OLIVEIRA, E. D.; PASSOS, M. L. A. Kraft black liquor of eucalyptus from brazilian mills: chemical and physical characteristics and its processing in the recovery unit. **O Papel**, São Paulo, v. 67, n. 5, p. 71-83, 2006.

CARNEIRO, A.C. O. et al. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 33, n. 4, p. 733-739, 2009.

ÇETIN, N. S.; OZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production - I. Organosolv lignin modified resins. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 22, n. 6, p. 477-480, Dec. 2002a. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000179712000008 >. Acesso em: 21 nov. 2013.

ÇETIN, N. S.; OZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production - II. Particleboard production and properties. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 22, n. 6, p. 481-486, Dec. 2002b. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000179712000009 >. Acesso em: 23 jan. 2013.

EL MANSOURI, N. E.; PIZZI, A.; SALVADO, J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 103, n. 3, p. 1690-1699, Feb. 2007a. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000243013800040 >. Acesso em: 23 jan. 2013.

EL MANSOURI, N. E.; PIZZI, A.; SALVADO, J. Lignin-based wood panel adhesives with out formaldehyde. **Holz-als Roh-bund Werkstoff**, Berlin, v. 65, p. 65-70, 2007b.

FOELKEL, C. **Individualização das fibras da madeira de eucalipto para a produção de celulose Kraft**. 2009. Disponível em: <www.celso-foelkel.com.br>. Acesso em: 30 maio 2013.

FOELKEL, C. **Química dos processos de produção de celulose**. Viçosa, MG: UFV, 1977. Apostila do Curso de Mestrado. Disponível em: <www.celso-foelkel.com.br>. Acesso em: 30 maio 2013.

GIERER, J. The chemistry of deslignification: a general concept. **Holzforschung**, Berlin, v. 36, p. 43-51, 1982.

GOMES, F. A. **Avaliação dos processos Kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda***. 2009. 99 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2009.

GOTHWAL, R. K.; MOHAN, M. K.; GLOSH, P. Synthesis of low cost adhesives from pulp & paper industry. **Journal of Scientific & Industrial Research**, New Delhi, v. 69, p. 390-399, 2010.

GOUVEA, A. F. G. **Produção de brinquetes a partir da adição da lignina Kraft com resíduos da indústria moveleira**. 2012. 101 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2012.

IWAKIRI, S. **Páineis de madeira reconsituída**. Curitiba:FUPEF, 2005. 247 p.

JOHNSON, D. K. et al. **Use of lignin in the biorefinery**. Barcelona: International Lignin Institute Forum, 2005. p. 31-34.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin Substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 89, n. 3, p. 993–1000, 2007.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M.; MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 24, n. 6, p. 485-493, Dec. 2004. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000223647800005 >. Acesso em: 22 jan. 2013.

KOUISNI, L. et al. Kraft lignin recovery and its use in the preparation of lignin-based phenol formaldehyde resins for plywood. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 45, n. 7/8, p. 515-520, Sept./Oct. 2011. Disponível em: <<Goto ISI>://WOS:000299143700012 >. Acesso em: 23 nov. 2013.

LABAT, G. A. A. **Estudo cinético da oxidação de ligninas obtidas da palha e do bagaço de cana e aplicações de lignina de bagaço em resinas à base de materiais naturais**. 2008. 96 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

LEBO, S. E.; GARGULAK, J. D.; MCNALLY, T. J. Lignin. In: KIRK-OTHMER encyclopedia of chemical technology. New York: Wiley-Interscience, 2001. v. 15, p. 1–32.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, Heidelberg, v. 10, n. 1-2, p. 39-48, Apr. 2002. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000179201800007 >. Acesso em: 23 jan. 2013.

LUONG, N.D. et al. An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. **Polymeres**, South Korea, v. 68, p. 879-890, 2012.

MANCERA, C. et al. The effect of lignin as a natural adhesive on the physico-mechanical properties of *Vitis vinifera* fiberboards. **Bioresource**, Essex, v. 6, n. 3, p. 2851-2860, 2011.

MANKAR, S. S.; CHAUDHARI A. R.; SONI, I. Lignin in phenol-formaldehyde adhesives. **International Journal of Knowledge Engineering**, Ipswich, v. 3, n. 1, p. 116-118, 2012.

MANSOURI et al. Synthetic resin free Wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. **Journal Wood Product**. v. 69, 221-229, 2010.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding: principles in practices**. New York: Reinhold, 1992. 453 p.

MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 5, p. 435-948, 1993.

MORI, C. et al. Uso de taninos da casca de três espécies de Eucalyptus na produção de adesivos para colagem de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 19-28, 2001.

MUNSELL SOIL COLOR COMPANY. **Munsell soil color charts**. Baltimore, 1975. v. 1.

NASCIMENTO, E. A.; SCHUCHARDT, U. Coquificação da lignina proveniente da hidrólise ácida de Eucalipto em um forno cilíndrico de bancada. **Química Nova**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 93-98, 1987.

OLIVARES, M. et al. Kraft lignin utilization in adhesives. **Wood Science and Technology**, New York, v. 22, n. 2, p. 157-165, 1988. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1988N269600007 >. Acesso em: 22 fev. 2013.

PARK, Y.; DOHERTY, W.; HALLEY, P. J. Developing lignin-based resin coatings and composites. **Industrial Crops and Products**, St Martin d'Herès, v. 27, n. 2, p. 163-167, Mar. 2008. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000252909600005 >. Acesso em: 23 mar. 2013.

PÉREZ, J. M. et al. Cure kinetics of lignin-novalac resin studied by isoconventional methods. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 487, p. 39-42, 2009.

PERISSOTO, D. O. **Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas Kraft convencionais e MCC de eucalipto**. 2005. 127 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

PERISSOTO, D. O.; RAMOS, L. P. **Estudos das ligninas de polpa Kraft e Kraft MCC obtidas pelo método de Bjorkman e por acidólise com dioxano: HCl**. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EM CELULOSA Y PAPEL. 2002. Disponível em: <http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc362.pdf>. Acesso em: 21 set. 2012.

PING, L. et al. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. **Industrial Crops and Products**, St Martin d'Herès, v. 34, n. 1, p. 907-914, July 2011. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000293320100016 >. Acesso em: 23 set. 2013.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: M. Dekker, 1994. 680 p.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. New York: M. Dekker, 2003. 1024 p.

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

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2012. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books>>. Acesso em: 15 fev. 2013.

SAMPAIO, S. R. **Conversão da biomassa em carvão vegetal: situação atual com tendências 2025**. Belo Horizonte: Centro Gestão e estudos Estratégicos, 2008. Nota técnica.

SANTOS, C. B. **Efeito da variação do pH e da temperatura de síntese no desempenho de adesivos à base de creosoto vegetal desmetilado-formaldeído**. 2001. 54 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971.

SARKAR, S.; ADHIKARI, B. Jute felt composite from a lignin modified phenolic resin. **Polymer composites**, Brookfield, v. 22, p. 518-527, 2001.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptusurophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose Kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. 2012. 99 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2012.

SELBO, M. L. **Adhesive bonding of wood**. Washington: [s. n.], 1975. 124 p.

SILVA, F. G. J. **Polpação Kraft do eucalipto com adição de antraquinona, polissulfetos e surfactante**. 1997. 185 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SJORTROM, E. Thebehaviour of Wood polysaccharides during alkaline pulping process. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 60, n. 9, p. 151, 1992.

SOSA, I. R. H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação**. 2007. 177 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOUZA, C. S. **Derivação química e caracterização de uma lignina de bagaço de cana de açúcar**. 2006. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood**: struture, proprieties and utilization. New York: V. N. Reinold, 1991. 494 p.

VAZQUEZ, G. et al. The influencing of pulping conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins. **Journal Wood Chemical Technology**, v. 17, n. 1/2, p. 147-162, 1997.

VELOSO, D. P. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, São Pulo, v. 16, n. 5, p. 435- 448, Apr. 1993.

WANG, M. C.; LEITCH, M.; XU, C. B. Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. **European Polymer Journal**, New York, v. 45, n. 12, p. 3380-3388, Dec. 2009. Disponível em: <<GotoISI>://WOS:000 27287 1400008 >. Acesso em: 22 maio 2013.