

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

SANDRA STRAMOSK LUCKMAN

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* À RESINA UREIA-
FORMALDEÍDO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE PAINÉIS
AGLOMERADOS CONVENCIONAIS**

LAGES

2019

SANDRA STRAMOSK LUCKMAN

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* À RESINA UREIA-
FORMALDEÍDO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE PAINÉIS
AGLOMERADOS CONVENCIONAIS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Alexsandro Bayestorff da Cunha
Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Polliana D'Angelo Rios

LAGES

2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Luckman, Sandra

Influência da incorporação de lignina Kraft à resina ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais. / Sandra Luckman. -- 2019.
93 p.

Orientador: Alexsandro da Cunha

Coorientadora: Polliana Rios

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Lages, 2019.

1. Painéis reconstituídos de madeira. 2. Lignina Kraft. 3. Adesivo termofixo. I. da Cunha, Alexsandro. II. Rios, Polliana. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. IV. Título.

SANDRA STRAMOSK LUCKMAN

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE LIGNINA *KRAFT* À RESINA UREIA-FORMALDEÍDO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE PAINÉIS AGLOMERADOS CONVENCIONAIS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Florestal.

Banca Examinadora:

Orientador(a):



Prof. Dr. Alexsandro Bayestorff da Cunha
Professor do Curso de Engenharia Florestal
Centro de Ciências Agroveterinárias – CAV/UDESC

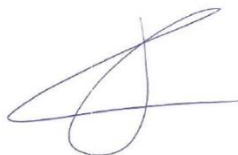
Membros:



Dra. Juliana Ceccato Ferreira
Professora do Curso de Engenharia Florestal
Universidade Federal de Goiás – UFG, Regional Jataí



Dra. Paula Zanatta
Engenheira Florestal
Pós-doutora pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal da UDESC



Dr. Pedro Henrique Gonzalez Cademartori
Professor do Curso de Engenharia Florestal
Universidade Federal do Paraná - UFPR

LAGES

2019

A Deus pela vida. Ao meu filho pelo significado desta. Aos meus pais pelo companheirismo e apoio de sempre. Sem vocês ao meu lado, nada faria sentido.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar a realização deste sonho, guiando meus passos e me mantendo focada na busca dos meus objetivos.

Ao meu filho Pedro, pelo amor, apoio, motivação, ajuda e compreensão em todos os momentos, mesmo os de ausência, tornando possível a concretização deste trabalho.

Aos meus pais Verônica e Valmir, pela motivação e amor em todos os momentos.

À Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC pela oportunidade do aprendizado e pelo aprimoramento do conhecimento.

Ao professor Orientador, Alessandro Bayestorff da Cunha, pela enorme contribuição através do repasse de conhecimento, amizade, disponibilidade, dedicação, apoio e paciência ao me orientar.

À professora Co-Orientadora, Polliana D'Angelo Rios, pela ajuda, disponibilidade, suporte, orientações, alinhamentos e conhecimentos repassados.

Aos demais docentes do PPGEF da UDESC, em especial ao professor Marcos Benedito Schimalski e ao professor Márcio Carlos Navroski, pelas orientações, repasse de conhecimento, apoio e disponibilidade que contribuíram imensamente para a realização deste trabalho.

À empresa Suzano Papel e Celulose S.A, em especial ao Sr. Fábio Carucci Figliolino e ao Sr. Sérgio Adriano Saraiva pelo fornecimento da matéria-prima para a realização dessa pesquisa e pela pronta disponibilidade em repassar informações.

À empresa Bonet Madeiras e Papéis Ltda, em especial ao Sr. Rodrigo Antunes, pela doação do material utilizado e também, pela atenção e conhecimento repassado, possibilitando a realização desta pesquisa.

À empresa Sudati MDF, em especial ao Sr. Gefferson Costa Liz e à Srta. Lainy Koerich pela disponibilização do laboratório para realização de alguns ensaios, bem como, pelo auxílio na realização destes.

Aos colegas de pesquisa da Engenharia Florestal pelo trabalho em conjunto, auxílio e companheirismo.

Aos membros da banca pelo enriquecimento do trabalho devido às suas contribuições.

“Tente mover o mundo, o primeiro passo será mover a si mesmo”.

Platão

RESUMO

LUCKMAN, S. S. **Influência da incorporação de lignina *Kraft* à resina ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais.** 2019. 81 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Lages, SC. 2019.

A lignina é obtida em grande quantidade em todo o mundo, na forma de subproduto do processo de polpação da madeira, e tem sido fortemente estudada a fim de aumentar seu valor agregado, pois atualmente, é queimada na indústria de celulose e papel juntamente com o licor preto para gerar energia. Um dos potenciais usos da lignina é no setor de adesivos para a indústria de painéis de madeira, no entanto, faz-se necessário o desenvolvimento de pesquisas aplicadas. O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da adição de lignina *Kraft* à resina ureia-formaldeído comercial (UF) nas propriedades tecnológicas dos painéis aglomerados convencionais. Para a produção dos painéis, foram utilizadas partículas de *Pinus* spp., resina UF, emulsão de parafina e dois tipos de lignina, os quais diferenciam-se pelos processos de extração. As duas ligninas foram analisadas de forma qualitativa, semi-quantitativa e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Na produção e análise dos painéis, foi utilizado o delineamento experimental inteiramente casualizado com arranjo bifatorial, sendo caracterizado pelas ligninas I e II e pelo percentual incorporado à UF (10%, 20% e 30%). Deste modo, foram utilizados 7 tratamentos, sendo (T1)100%UF:0%Lignina; (T2)90:10 Lignina I; (T3)80:20; (T4)70:30; (T5)90:10 Lignina II; (T6)80:20 e (T7)70:30. Foram produzidos 3 painéis por tratamento com as seguintes características: densidade nominal de $0,70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dimensões de 40 x 40 x 1,5cm, 12% de resina, 1,5% de emulsão de parafina e ciclo de prensagem de $40\text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$, 180°C por 10 minutos. Os adesivos (UF+lignina) foram caracterizados por meio do pH, viscosidade, *gel time*, teor de cinzas e de sólidos; enquanto os painéis, pelas propriedades físicas e mecânicas. Os resultados obtidos no estudo demonstraram que: (i) as ligninas I e II apresentaram, respectivamente: pH 3,7 e 9,3; teor de cinzas de 1,02 e 26,14% e; teor de sólidos de 95,57% e 97,11%; (ii) os adesivos formados com adição de 30% de ligninas I e II à UF apresentaram, respectivamente, as seguintes propriedades: pH 4,11 e 8,20, viscosidade de 1730 e 2715cP, *gel time* de 48 e 151s e; teor de sólidos de 78,81 e 79,27%; (iii) a densidade média dos tratamentos foi de $0,62\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sendo que nenhum dos tratamentos atingiu a nominal; (iv) a razão de compactação foi reduzida somente para os tratamentos caracterizados por adição de 30% de ambas as ligninas, no entanto, dentro do proposto pela literatura especializada que é 1,3; (v) tanto estabilidade dimensional quanto as propriedades mecânicas dos painéis foram comprometidas com a incorporação das ligninas, com prejuízo nos valores à medida que era incrementada a proporção da matéria-prima supracitada; (vi) os painéis produzidos com adesivo formulado com adição de 10% de ambas as ligninas à resina UF comercial atenderam às normas de referência, exceto MOE. Desta forma, conclui-se que as duas ligninas com as mesmas características químicas e com os parâmetros de processo utilizados (tempo e temperatura de prensagem), independente da proporção incorporada à UF comercial, não são recomendadas para adição simples das ligninas à resina comercial ureia-formaldeído.

Palavras-chave: painéis reconstituídos de madeira, lignina *Kraft*, adesivo termofixo.

ABSTRACT

LUCKMAN, S. S. **Influence of the incorporation of *Kraft* lignin to the urea-formaldehyde adhesive on the technological properties of conventional chipboards.** 2019. 81 p. Dissertation (Master in Forest Engineering) - University of the State of Santa Catarina. Graduate Program in Forest Engineering, Lages, SC, Brazil, 2019.

Lignin is obtained in large quantities around the world as a by-product of the wood pulping process and has been heavily studied to increase its added value as it is currently burned in the pulp and paper industry along with Black liquor to generate energy. One of the potential uses of lignin is in the adhesives sector for the wood panel industry, however, the development of applied research is necessary. The aim of the present study was to evaluate the effect of adding Kraft lignin to commercial urea-formaldehyde resin (UF) on the technological properties of conventional chipboard. To produce the panels, we used *Pinus* spp. Particles, UF resin, paraffin emulsion and two types of lignin, which differed by the extraction processes. Both lignins were analyzed qualitatively, semi-quantitatively and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In the production and analysis of the panels, it was used a completely randomized experimental design with bifactorial arrangement, characterized by lignins I and II and the percentage incorporated to the UF (10%, 20% and 30%). Thus, 7 treatments were used, being (T1) 100% FU: 0% Lignin; (T2) 90:10 Lignin I; (T3) 80:20; (T4) 70:30; (T5) 90:10 Lignin II; (T6) 80:20 and (T7) 70:30. Three panels were produced per treatment with the following characteristics: nominal density 0.70 g.cm⁻³, dimensions 40 x 40 x 1.5 cm, 12% resin, 1% paraffin emulsion and pressing cycle 40kgf.cm⁻², 180°C for 10 minutes. The adhesives (UF + lignin) were characterized by pH, viscosity, gel time, ash and solids content; while the panels, for their physical and mechanical properties. The results obtained in the study showed that: (i) lignins I and II presented, respectively: pH 3.7 and 9.3; ash content of 1.02 and 26.14% and; solids content of 95.57% and 97.11%; (ii) the adhesives formed with the addition of 30% lignins I and II to the FU presented, respectively, the following properties: pH 4.11 and 8.20, viscosity of 1730 and 2715cP, gel time of 48 and 151s and; solids content 78.81 and 79.27%; (iii) the average density of the treatments was 0.62g.cm⁻³, and none of the treatments reached the nominal; (iv) the compaction ratio was reduced only for treatments characterized by the addition of 30% of both lignins, however, within the proposed literature, which is 1.3; (v) both dimensional stability and mechanical properties of the panels were compromised with the incorporation of lignins, with impairment in values as the proportion of the aforementioned raw material was increased; (vi) panels made with adhesive formulated with 10% addition of both lignins to commercial UF resin met the reference standards except MOE. Thus, it is concluded that the two lignins with the same chemical characteristics and the process parameters used (pressing time and temperature), regardless of the proportion incorporated in the commercial UF, are not recommended for simple addition of lignins to the commercial urea-formaldehyde resin.

Keywords: reconstituted wood panels, Kraft lignin, thermoset adhesive.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo produtivo de uma indústria de celulose e papel pelo processo <i>Kraft</i>	30
Figura 2. Monômeros estruturais da lignina.	34
Figura 3. Fragmento representativo da lignina.	35
Figura 4. Fluxograma do processo de extração da lignina	36
Figura 5. Torta de filtro de lignina extraída na planta piloto de Bäckhammar, Suécia.	36
Figura 6. Resultados da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos dois tipos de lignina.	61
Figura 7. Perfil de densidade dos painéis.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização das ligninas.	52
Tabela 2 – Plano experimental.	52
Tabela 3 – Ensaio realizados nos adesivos (lignina + ureia-formaldeído comercial).	53
Tabela 4 – Ensaio físicos e mecânicos realizados nos painéis.	55
Tabela 5 – Valores médios das análises físico-químicas das ligninas.	59
Tabela 6 – Principais atribuições dos picos de absorção no infravermelho para ligninas.	62
Tabela 7 – Efeito da adição de lignina nas propriedades físicas e químicas dos adesivos à base de ureia-formaldeído comercial.	63
Tabela 8 – Valores médios de densidade dos painéis.	64
Tabela 9 – Valores médios do perfil de densidade dos painéis.	66
Tabela 10 – Valores de razão de compactação dos painéis.	68
Tabela 11 – Correlação de Pearson para variáveis relacionadas à estabilidade dimensional dos painéis.	71
Tabela 12 – Valores médios para as variáveis relacionadas à estabilidade dimensional dos painéis.	72
Tabela 13 – Correlação de Pearson para variáveis relacionadas às propriedades mecânicas dos painéis.	77
Tabela 14 – Valores médios para as variáveis relacionadas às propriedades mecânicas dos painéis.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Absorção de água
ACGIH	<i>American Conference of Governmental Industry Hygienists</i>
AP	Arrancamento de parafuso
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CAV	Centro de Ciências Agroveterinárias
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Corpo de prova
cP	Centipoise
DIC	Delineamento inteiramente casualizado
DM	Densidade da madeira
DP	Densidade do painel
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
H ₂ O	Água
H ₂ S	Ácido sulfídrico / Sulfeto de sódio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HDF	<i>High density fiberboard</i>
IARC	Agência internacional de pesquisa sobre o câncer
IBÁ	Indústria brasileira de árvores
IE	Inchamento em espessura
IV	Infravermelho
L	Lignina
LI	Lignina I
LII	Lignina II
MDF	<i>Medium density fiberboard</i>
MDP	<i>Medium density particleboard</i>
ME	Massa específica
MOE	Módulo de elasticidade
MOR	Módulo de ruptura
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
Na ₂ S	Sulfeto de sódio
Na ₂ S ₂ O ₃	Tiosulfato de sódio
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
NR-15	Norma regulamentadora número 15
OMS	Organização mundial da saúde
OSB	<i>Oriented strand board</i>
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
psp	Base peso seco

RC	Razão de compactação
rpm	rotações por minuto
SDF	<i>Super density fiberboard</i>
TNRE	Taxa de não retorno em espessura
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UF	Ureia-formaldeído
UFPel	Universidade federal de Pelotas
UR	Umidade relativa
VOC	Compostos orgânicos voláteis

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	25
2.	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	SETOR DE BASE FLORESTAL.....	29
2.2	CELULOSE E PAPEL	30
2.2.1	Matéria-prima	31
2.2.2	Polpação.....	31
2.2.3	Lignina.....	33
2.3	PAINÉIS RECONSTITUÍDOS DE MADEIRA	37
2.3.1	PAINÉIS AGLOMERADOS CONVENCIONAIS.....	38
2.3.2	Adesivos utilizados na produção de painéis aglomerados.....	39
2.3.3	Características físico-químicas dos adesivos utilizados em painéis aglomerados.....	42
2.3.4	Processo de colagem de painéis aglomerados	43
3.	MATERIAL E MÉTODOS	51
3.1	MATÉRIA-PRIMA	51
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS	51
3.3	PLANO EXPERIMENTAL	52
3.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADESIVOS.....	53
3.5	PRODUÇÃO DOS PAINÉIS AGLOMERADOS	53
3.6	ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS.....	54
3.7	ANÁLISE DOS DADOS.....	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS LIGNINAS.....	59
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADESIVO (UREIA-FORMALDEÍDO COMERCIAL + LIGNINAS).....	62
4.3	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS PAINÉIS AGLOMERADOS.....	64
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAINÉIS.....	73

5	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	81

1. INTRODUÇÃO

A indústria celulósica possui grande representatividade para a economia nacional e para o setor de base florestal devido à geração de receitas, aos grandes investimentos realizados, à geração de empregos diretos e indiretos, além do impacto sobre outros setores econômicos interligados à sua cadeia produtiva. Em 2018, o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos (EUA). Considerando-se o processo químico e a pasta de alto rendimento, foram produzidas 21,1 milhões de toneladas de celulose, um crescimento de 8,0% com relação a 2017. O volume exportado atingiu 14,7 milhões de toneladas, representando um incremento de 11,5% em relação ao ano anterior (IBÁ^b, 2019).

O processo *Kraft* é o processo químico de polpação mais utilizado, sendo responsável por 85 a 95% de toda a produção mundial de celulose química (CHÁVEZ-SIFONTES; DOMINE, 2013; FOELKEL^a, 2009), sendo a celulose *Kraft* branqueada responsável por mais de 50% da produção mundial (EPN, 2018). Neste processo, a madeira é transformada em cavacos, os quais são colocados juntamente com uma solução alcalina forte, em digestores sob pressão e temperatura, com intuito de atacar e dissolver a lignina, formando ao final da etapa uma pasta marrom. Quando pertinente esta pasta segue para o branqueamento e/ou é transferida para a fábrica de papel. No processo, inclui-se também a recuperação dos químicos utilizados no cozimento.

A maioria das indústrias de celulose e papel do Brasil queima na caldeira de recuperação, não só o licor preto forte (líquido rico em inorgânicos, matéria-orgânica e extrativos da madeira) obtido a partir da lavagem das fibras celulósicas após o cozimento, mas também os demais constituintes da madeira que estão solubilizados no licor, tal como a lignina.

A lignina é uma macromolécula com estrutura aromática polimérica tridimensional complexa constituída de um polímero formado por ligações cruzadas, ou seja, possui anéis benzênicos interligados por átomos de carbono, baixa solubilidade em água e alto conteúdo fenólico (SPIRIDON^b, 2018; COLLARES, 2015; MORAIS *et al.*, 2005). Dessa forma, a lignina *Kraft* torna-se um componente de grande importância para a indústria química (SPIRIDON^a, 2018; CELULOSE ONLINE, 2016; COLLARES, 2015), podendo se tornar algo muito mais valioso para a indústria celulósica ao invés de simplesmente ser direcionada para a queima.

Devido à composição química da lignina, esta pode ser utilizada de várias formas como precursora de produtos químicos valiosos, principalmente em substituição aos derivados do petróleo (DONATE, 2014). Muitos pesquisadores já vêm buscando alternativas mais nobres e sustentáveis para o uso da lignina, tanto na indústria de tintas, quanto na indústria moveleira como adesivos para madeira, principalmente a resina fenol-formaldeído, devido ao seu excelente potencial como substituto do fenol na formulação destes materiais (KALAMI *et al.*, 2017), uma vez que a presença dos grupos hidroxila fenólicos e alifáticos possibilita sua utilização como substituto parcial do fenol na síntese de produtos com diversas aplicações (EL-MANSOURI^a *et al.*, 2011; MALUTAN *et al.*, 2008).

A lignina é hidrofóbica e pode ser transformada em óleos com características semelhantes ao petróleo através da hidrogenólise. Pode ainda ser adequada para gaseificação com oxigênio, fornecendo gás de síntese, que é essencial na produção de metanol (SCHUCHARDT; RIBEIRO, 2001), aplicações como dispersantes de pesticidas, emulsificantes e sequestrantes de metais pesados quando na forma de lignossulfonatos. Além disso, a lignina (sem qualquer processo de modificação química) pode ser usada como copolímero para ser incorporado em resinas do tipo fenol-formaldeído, polímeros de poliolefina-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, etc. Pode ainda, ser quimicamente modificada por fenolação ou desmetilação, por exemplo, e fazer parte de formulações para melhorar as propriedades de resinas ou adesivos (CHÁVEZ-SIFONTES; DOMINE, 2013).

A lignina é criada pela polimerização enzimática de três diferentes monômeros de fenilpropano (álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico). O álcool coniferílico ocorre em todas as espécies, sendo o monômero dominante em coníferas (*softwoods*). As folhosas (*hardwoods*) contêm até 40% de unidades de álcool siringílico, enquanto as gramíneas e as culturas agrícolas também podem conter unidades de álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (LIGNOWORKS, 2016; TEJADO *et al.*, 2007). A lignina oriunda de madeira de folhosas apresenta menor reatividade em função da presença da lignina do tipo siringil, a qual apresenta um grupo metil a mais que a do tipo guaiacil, única lignina presente nas coníferas (MAGALHÃES *et al.*, 2019).

Dessa forma, a lignina desperta grande interesse para a indústria de adesivos, em especial para a indústria de painéis reconstituídos de madeira, sendo estudada como aditivo aos adesivos comerciais (também conhecidos como resinas) a fim de aumentar a qualidade dos painéis, diminuir a toxicidade de seus processos e reduzir os custos de produção.

O setor de madeira reconstituída no Brasil é composto por indústrias de painéis MDP - *Medium Density Particleboard*, Aglomerados, OSB - *Oriented Strand Board*, MDF - *Medium Density Fiberboard* e HDF - *Hard Density Fiberboard* (BASSO *et al.*, 2014). Entre as resinas utilizadas pelo setor, destaca-se a ureia-formaldeído (UF), que é amplamente empregada devido ao menor custo em relação às outras resinas disponíveis. Entretanto, devido à baixa resistência à umidade, seu uso fica limitado a ambientes internos. Outras resinas como fenol-formaldeído e melamina-formaldeído são utilizadas para produção de painéis de partículas orientadas com finalidade estrutural (IWAKIRI *et al.*, 2005). Os três tipos de resinas citadas, consistem respectivamente na reação da ureia, do fenol e da melamina com o formaldeído.

Apesar de sua grande eficiência para o setor de produção de painéis, o teor de formaldeído presente na UF é classificado como agente cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) e pela Organização Mundial de Saúde (OMS), além da emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) durante o processo de produção dos painéis. Por esse motivo é importante a redução do teor de formaldeído nas resinas utilizadas para produção dos painéis de madeira, permitindo o aumento ou a manutenção da qualidade, sem que ocorra incremento significativo nos custos de produção.

Considerando a oferta de lignina e a possibilidade de sua obtenção a partir de processos de recuperação do licor preto, assim como, o notável mercado de painéis reconstituídos de madeira, o presente estudo visa identificar a viabilidade da utilização da lignina como substituta parcial na resina ureia-formaldeído comercial para a produção de painéis aglomerados convencionais, de modo a ampliar o uso de matérias-primas renováveis e menos insalubres na indústria moveleira.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente estudo foi determinar a viabilidade técnica da produção de painéis aglomerados convencionais a partir do adesivo formado pela combinação da lignina *Kraft* e resina ureia-formaldeído comercial.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar as ligninas de forma qualitativa, semi-quantativa e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- b) Caracterizar física e quimicamente os adesivos formados pela combinação entre as ligninas e a resina ureia-formaldeído comercial.
- c) Determinar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis.
- d) Identificar a lignina adequada para a produção dos painéis.
- e) Identificar a proporção ideal de lignina *Kraft* no adesivo.
- f) Verificar se os painéis produzidos atendem aos parâmetros estabelecidos pelas normas de qualidade nacional e internacionais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SETOR DE BASE FLORESTAL

O setor de base florestal pode ser dividido em dois grandes grupos de produtos: madeireiros e não madeireiros. No grupo dos não madeireiros, destacam-se as frutas, as sementes, os óleos e as resinas que são matéria-prima para a indústria alimentícia, química e farmacêutica. Por outro lado, o segmento dos madeireiros abrange os setores de celulose, lenha e carvão vegetal, madeira serrada, painéis de madeira processada mecanicamente e painéis reconstituídos, que suprem principalmente as indústrias de papel, siderurgia, moveleira e o setor de construção civil (ABIMCI, 2018; MACEDO; ROQUE, 2006).

Em 2018, o Brasil se consolidou como o segundo maior produtor mundial de celulose, atrás apenas dos Estados Unidos. Foram produzidas, pelos processos químico e a pasta de alto rendimento, 21,1 milhões de toneladas de celulose, representando crescimento de 8,0% em relação a 2017. Já com relação à produção de papel, o Brasil segue no oitavo lugar no ranking mundial dos produtores de papel, com 10,4 milhões de toneladas, uma leve retração de 0,4% frente a 2017. Já com relação à produção nacional de painéis reconstituídos de madeira, foram produzidos 8,2 milhões de metros cúbicos em 2018, um aumento de 2,8% em relação a 2017 (IBÁ^b, 2019).

A madeira utilizada como matéria-prima lignocelulósica para a produção de celulose provém principalmente de reflorestamentos de *Eucalyptus* spp. e de *Pinus* spp., recursos renováveis, sumidouros de carbono e que utilizam práticas sustentáveis (SOUZA *et al.*, 2010; ANDRADE *et al.*, 2000).

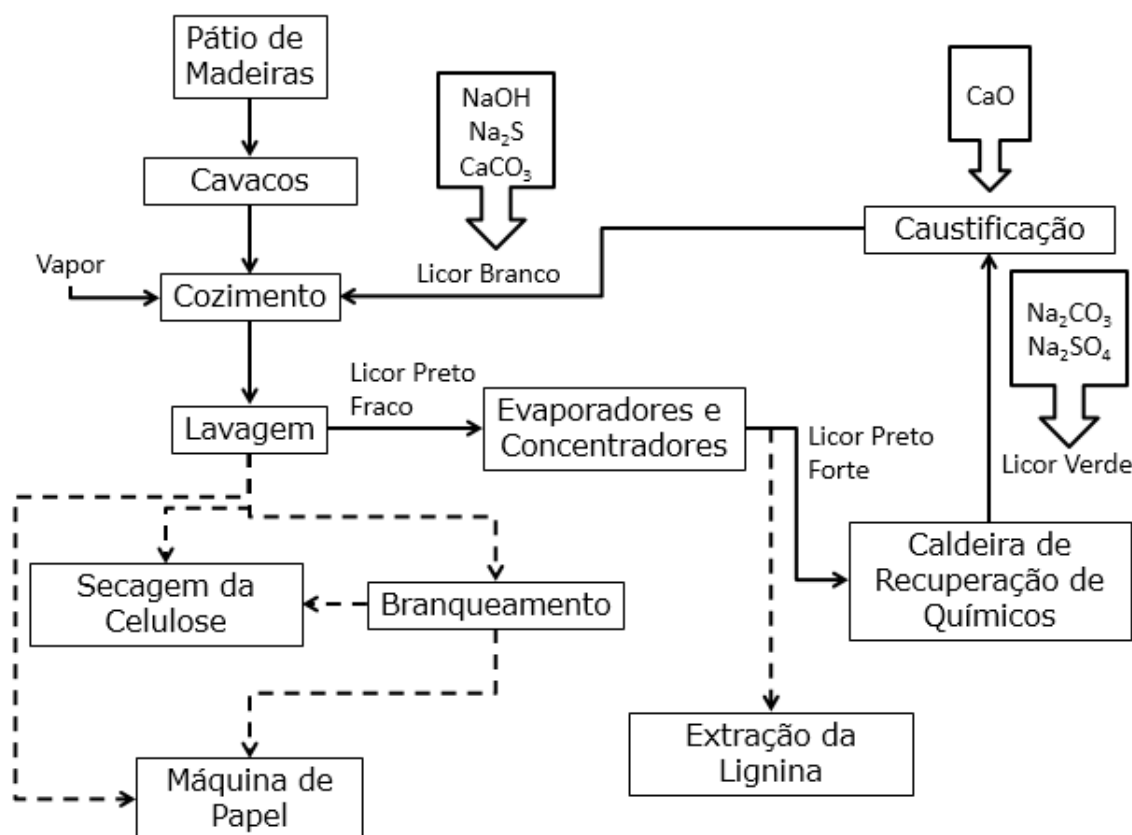
Os painéis reconstituídos de madeira possuem destaque na indústria brasileira, uma vez que o Brasil é um dos dez maiores produtores mundiais de painéis de madeira, tendo ocupado a oitava posição em 2016, responsável por 26% da arrecadação de impostos do setor, atrás somente dos 41% da produção de papel (IBÁ, 2018). Outro número expressivo do setor é a área de florestas plantadas pertencentes aos fabricantes de painéis de madeira e pisos laminados, que em 2017 possuíam 6% dos 7,84 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil (IBÁ, 2019).

2.2 CELULOSE E PAPEL

O processo de obtenção da celulose tem como principal etapa o cozimento ou polpação, cujo objetivo é realizar a separação das fibras e melhorar suas propriedades para a fabricação do papel, ou seja, transformar a madeira em uma massa de fibras individualizadas através da ruptura das ligações entre as fibras no interior da estrutura da madeira. A polpação pode ser realizada através de processos mecânico, químico e quimiomecânicos ou ainda, processos semi-químicos. O tipo de produto desejado irá determinar qual processo de polpação a ser empregado.

O processo químico mais utilizado no mundo é o processo *Kraft*, que tem como vantagem frente aos demais a sua capacidade de ter mínimas perdas químicas e máxima eficiência energética. Cerca de 96% a 97% dos reagentes químicos utilizados na polpação (cozimento) são recuperados (FOELKEL^b, 2009). Na Figura 1 são apresentadas as principais etapas do processo *Kraft*.

Figura 1 – Processo produtivo de uma indústria de celulose e papel pelo processo *Kraft*.



Fonte: Produção da própria autora, 2018.

A maioria das indústrias celulósicas do Brasil queima na caldeira de recuperação, não só o licor preto forte, mas também os demais constituintes da madeira que estão solubilizados no licor, tal como a lignina. Dessa forma, a etapa de Extração da Lignina demonstrada na Figura 1 não é uma realidade para essas indústrias.

Os reagentes químicos utilizados no cozimento são recuperados via queima na caldeira de recuperação de químicos. A porção orgânica do licor preto que entra em combustão gera vapor, alimentando o processo e gerando energia elétrica nos turbogeradores. A porção inorgânica (*smelt*) segue para o processo de caustificação, para regenerar o licor branco (licor de cozimento). O processo de caustificação é o processo de recuperação do *smelt*, formando o licor verde através da adição de óxido de cálcio (CaO), regenerando assim, o licor branco. Este voltará para a etapa de cozimento no processo de polpação (KLABIN, 2018).

2.2.1 Matéria-prima

O conhecimento das características anatômicas dos elementos fibrosos das polpas celulósicas permite que sejam previstas as propriedades dos papéis produzidos. A qualidade da pasta celulósica e, conseqüentemente do papel produzido, é influenciada pelas características morfológicas das fibras e pela quantidade destas por unidade de massa. As fibras mais curtas (*Eucalyptus* spp.) contribuem para uma boa formação da folha, enquanto as fibras mais longas (*Pinus* spp.) favorecem a resistência ao rasgo, por exemplo (GOMIDE *et al.*, 2005).

Por essa razão e aliado ao rápido ciclo produtivo, a obtenção das fibras celulósicas para a produção de celulose e papel é proveniente de duas principais matérias-primas (madeiras): *Pinus* spp. e *Eucalyptus* spp.

São exemplos de espécies utilizadas no Brasil: *Pinus elliottii*, *Pinus taeda*, *Pinus caribaea*, *Pinus patula*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus teriticornis*.

2.2.2 Polpação

Polpação é o processo utilizado para transformar a madeira em uma massa de fibras individualizadas através da ruptura das ligações entre as fibras no interior da estrutura da madeira. A separação das fibras pode ser realizada quimicamente, mecanicamente ou em uma

combinação dos dois métodos. O tipo de produto desejado irá determinar qual processo de polpação deverá ser empregado.

No processo químico ocorre a retirada da maior parte da lignina presente na madeira, além de outros constituintes menos abundantes. Nesse processo, somente 40 a 50% da massa total inicial da madeira é aproveitada (SANTOS *et al.*, 2001), ou seja, o rendimento da polpação química não branqueada é de 40 a 50%.

O processo *Kraft* é o processo químico de polpação mais utilizado, sendo responsável por 85 a 95% de toda a produção mundial de celulose química (CHÁVEZ-SIFONTES; DOMINE, 2013; FOELKEL^a, 2009). Atribui-se a invenção do processo *Kraft* ao químico e pesquisador alemão C.F. Dahl que descobriu a possível substituição do carbonato de sódio por sulfato de sódio na reposição dos químicos de cozimento (ALVES *et al.*, 2015). Esse processo está baseado na utilização de uma solução alcalina forte para atacar e dissolver a lignina da madeira em vasos sob temperatura e pressão, denominados digestores (FOELKEL^a, 2009). A solução alcalina é composta por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) (TORRES *et al.*, 2014).

Esses produtos químicos (NaOH e Na₂S) reagem com a lignina, fragmentando-a em substâncias de baixa massa molar que se solubilizam na solução alcalina podendo ser removidas das fibras através do processo de lavagem (FOELKEL^b, 2009; SANTOS *et al.*, 2001).

O objetivo da lavagem da pasta celulósica é recuperar os produtos químicos remanescentes do cozimento. A partir da lavagem, a pasta segue para depuração, estocagem e máquina de papel ou prensagem e, o líquido oriundo da lavagem, chamado licor preto fraco (contendo cerca de 12% de sólidos), segue para a planta de recuperação dos químicos do cozimento.

O licor preto, ou licor negro, consiste na mistura de compostos químicos inorgânicos oriundos da digestão (cozimento), resíduos dissolvidos da madeira (lignina) e outros tipos de matéria orgânica separados da madeira durante o cozimento (TORRES *et al.*, 2014). Os elementos que o constituem são compostos orgânicos de sódio e de enxofre, tais como carbonato de sódio (Na₂CO₃), sulfeto de sódio (Na₂S), sulfato de sódio (Na₂SO₄), ácido sulfídrico ou sulfeto de sódio (H₂S) e tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃), possuindo alta carga orgânica e alta concentração de compostos fenólicos (BARROS, 2018; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997), por isso a importância de recuperar esses químicos.

Apesar de ter como objetivo a obtenção das fibras celulósicas, durante a polpação e a recuperação dos químicos do cozimento, o processo *Kraft* dá origem a alguns subprodutos,

tais como *tall-oil*, terebentina, licor preto, dentre outros (AMPESSAN *et al.*, 2015). Ácidos graxos e resinosos formam sais de sódio na forma de *tall-oil* (sabão) que são removidos do licor preto durante as etapas de evaporação e concentração (FOELKEL^c, 2009). Já a terebentina é um importante produto da fração volátil da resina de diversas árvores de coníferas, que pode ser recuperada dos vapores de alívio durante a despressurização dos digestores ao término do cozimento (FOELKEL, 2010).

Tem-se ainda o licor preto como um subproduto da polpação *Kraft* e sua oferta está condicionada ao desempenho da indústria. O processo *Kraft* de recuperação de químicos processa o licor preto fraco e regenera os produtos químicos de cozimento. Para que o processo de polpação tenha viabilidade econômica, o hidróxido de sódio (NaOH) que reagiu com as fibras celulósicas, deve ser recuperado (MELO *et al.*, 2011).

O reaproveitamento do licor preto influencia na redução do consumo de combustíveis fósseis, economia de energia, diminuição dos custos de produção e na redução do impacto ambiental. A inexistência de um sistema de recuperação de químicos no processo *Kraft* tornaria a indústria celulósica inviável economicamente.

2.2.3 Lignina

Os produtos químicos utilizados durante a polpação reagem com a lignina, fragmentando-a em substâncias de baixa massa molar que se solubilizam na solução alcalina, podendo ser removidas das fibras através da lavagem (SANTOS *et al.*, 2001). A retirada da lignina das fibras - completa ou parcial - irá depender do tipo de produto desejado e estará ligada diretamente ao tempo e à temperatura de reação (cozimento).

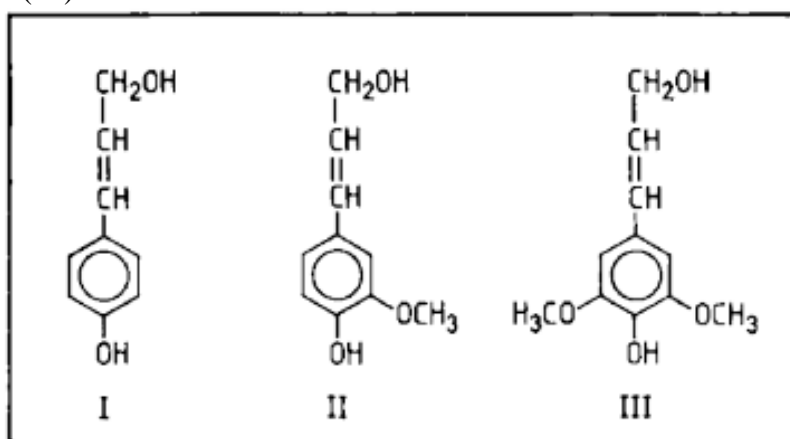
A lignina é a única fonte em larga escala de biomassa com função aromática, sendo criada pela polimerização enzimática de três diferentes monômeros de fenilpropano (álcool cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico), mostrados na Figura 2. O álcool coniferílico ocorre em todas as espécies, sendo o monômero dominante em coníferas (*softwoods*). As folhosas (*hardwoods*) contêm até 40% de unidades de álcool siringílico, enquanto as gramíneas e as culturas agrícolas também podem conter unidades dos álcoois cumárico, coniferílico e sinapílico (LIGNOWORKS, 2016; TEJADO *et al.*, 2007).

A reatividade da lignina é determinada principalmente por sua estrutura particular com grupos funcionais específicos e por suas modificações estruturais, incluindo os diferentes métodos de separação (extração) em que podem ser obtidas diferentes matérias-primas (MALUTAN *et al.*, 2008), ou seja, em sua macromolécula ocorre a presença dos grupos

hidroxila fenólicos e alifáticos, possibilitando sua utilização como substituto parcial ou total do fenol na síntese de adesivos (lignina-fenol-formaldeído ou lignina-ureia-formaldeído) com múltiplas aplicações. Devido ao seu alto grau de polimerização, a lignina contém um número reduzido de grupos OH-fenol, de modo que poucos centros ativos do anel aromático podem se ligar ao formaldeído (UNGUREANU *et al.*, 2009).

Assim, a lignina oriunda de madeira de folhosas apresenta menor reatividade em função da presença da lignina do tipo siringil, a qual apresenta um grupo metil a mais que a do tipo guaiacil, única lignina presente nas coníferas (MAGALHÃES *et al.*, 2019).

Figura 2 – Monômeros estruturais da lignina: álcool p-cumárico (I), álcool coniferílico (II), álcool sinapílico (III).

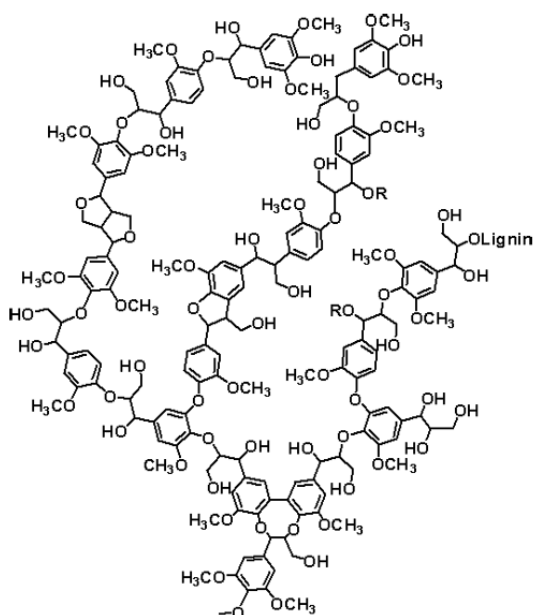


Fonte: Adaptado de FARINAS, 2011.

Uma complexidade adicional da lignina é existirem muitos padrões possíveis de ligação entre as unidades individuais (monômeros). Assim, o conhecimento sobre sua estrutura química ainda não foi completamente estabelecido, embora a maioria dos grupos funcionais e unidades que compõem sua molécula tenham sido identificadas (SPIRIDON^b, 2018; LIGNOWORKS, 2016). A Figura 3 mostra um fragmento representativo de lignina contendo os mais importantes padrões de ligação.

A lignina *Kraft* possui baixa solubilidade em água e alto conteúdo fenólico (SPIRIDON^b, 2018), sendo assim um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que podem conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil (SILVA *et al.*, 2009), dessa forma, a lignina *Kraft* torna-se um componente de grande importância para a indústria química (SPIRIDON^a, 2018; CELULOSE ONLINE, 2016), tornando-se uma alternativa mais rentável para a indústria celulósica em substituição à sua queima na caldeira de recuperação.

Figura 3 – Fragmento representativo da lignina.



Fonte: *Lignoworks*, 2016.

Dessa forma, a lignina obtida como subproduto das indústrias de celulose possui excelente potencial para ser utilizada como substituta do fenol e do formaldeído na formulação de adesivos fenólicos e uréicos (KALAMI *et al.*, 2017), sua composição química permite que seja usada de várias formas como precursor de produtos químicos valiosos, principalmente em substituição aos derivados do petróleo (SPIRIDON^a, 2018; CELULOSE ONLINE, 2016; DONATE, 2014).

Mundialmente, cerca de 98% da lignina obtida na indústria celulósica é queimada juntamente com o licor preto na caldeira de recuperação para obtenção dos químicos do cozimento e geração de energia. Apenas 2%, aproximadamente um milhão de toneladas de lignina provenientes do processo sulfito e menos de cem mil toneladas de lignina oriundas do processo *Kraft* são explorados comercialmente (CHÁVEZ-SIFONTES; DOMINE, 2013).

Vislumbrando o cenário de melhor otimizar seus processos, bem como gerar receita, muitas indústrias estão investindo em pesquisa e inovação a fim de identificar potenciais usos e formas de extração da lignina a partir do licor preto.

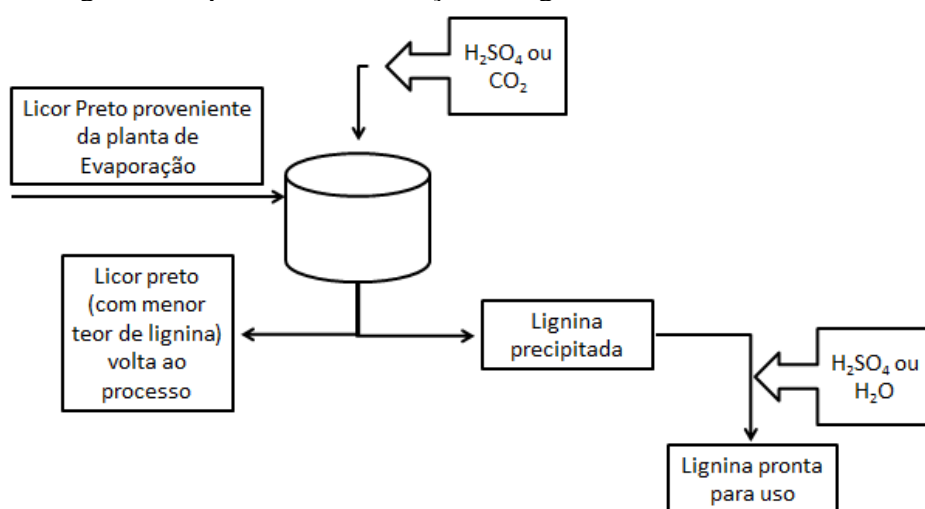
No Brasil, as indústrias de celulose e papel que estão em fase de instalação ou já instalaram plantas de extração de lignina em seu parque fabril são a Suzano S.A e a antiga Fibria Celulose S.A, adquirida pela Suzano S.A em 2018.

A Suzano na unidade Limeira (SP) já possui capacidade instalada para produzir 20 mil toneladas por ano, 55 toneladas por dia de vários tipos de lignina, por diversas vias, com ou

sem modificação química, enquanto a antiga Fibria na unidade de Três Lagoas, ainda está na fase de obtenção da lignina em planta piloto.

A Figura 4 representa o processo de extração da lignina que ocorre na planta de Evaporação (local onde o licor preto passa a fim de evaporar a água e aumentar sua concentração para posterior queima na caldeira de recuperação) e consiste basicamente em diminuir o pH do licor preto de 13,0 / 14,0 para a faixa de pH 9,0 / 10,0 utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou dióxido de carbono (CO_2).

Figura 4 – Fluxograma do processo de extração da lignina.



Fonte: Adaptado de VALMET, 2019.

Neste pH (9,0 / 10,0), a lignina precipita, obtendo-se uma torta (Figura 5) que é lavada com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água (H_2O) para ajuste do pH. As diferentes formas de lavagem da lignina dão origem a ligninas com propriedades diferentes, tais como pH, viscosidade e teor de cinzas e, conseqüentemente, usos distintos.

Figura 5 – Torta de filtro de lignina extraída na planta piloto de Bäckhammar, Suécia.



Fonte: Adaptado de TOMANI, 2010.

2.2.3.1 Componentes estruturais da lignina

A chamada radiação infravermelha - IV corresponde à região do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas. A porção de maior utilidade para o estudo de moléculas orgânicas situa-se entre 4000 e 400 cm^{-1} . O espectro no IV é característico da substância como um todo, mas certas ligações de grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula (SALIBA *et al.*, 2001).

A presença dessas bandas características de ligações de determinados grupos permite a obtenção, mediante simples exame do espectro e consulta em tabelas, de informações estruturais úteis.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica usada para obter um espectro infravermelho de absorção ou emissão de um sólido, um líquido ou um gás. É um método não-destrutivo e o mais adequado para investigar a lignina, pois torna possível encontrar discrepâncias estruturais em ligninas extraídas por diferentes métodos. Espectros moleculares percebem as diferenças na estrutura química e na organização física de diferentes ligninas, o que seria invisível em outros métodos analíticos (DERKACHEVA; SUKHOV, 2008).

2.3 PAINÉIS RECONSTITUÍDOS DE MADEIRA

Os painéis reconstituídos de madeira podem ser classificados como: compostos particulados ou compostos à base de fibras. Como painéis particulados tem-se o *Medium Density Particleboard* (MDP), tipo mais consumido no mundo e utilizado em móveis retilíneos (tampos de mesas, laterais de armários, estantes e divisórias), assim como o aglomerado convencional e, de forma secundária, na construção civil; o *Medium Density Fiberboard* (MDF) e correlatos, como o *High Density Fiberboard* (HDF), além do *Super Density Fiberboard* (SDF); há também os painéis de fibra e o *Oriented Strand Board* (OSB) (VIDAL; HORA, 2014; SORATTO *et al.*, 2013; BIAZUS *et al.*, 2010).

Os painéis de madeira constituem uma alternativa à madeira maciça, pois, além de diminuir o custo do produto, suprem a necessidade do uso da madeira serrada, ampliando a superfície útil através da expansão de uma de suas dimensões (a largura) (SILVA *et al.*, 2017), otimizando sua utilização.

Segundo Iwakiri *et al.* (2005) os painéis reconstituídos de madeira possuem uma série de vantagens em relação à madeira maciça, sendo elas: (i) minimização dos efeitos da anisotropia; (ii) maior uniformidade de propriedades físico-mecânicas em diferentes pontos do painel; (iii) eliminação de defeitos naturais como nós, inclinação da grã e tensões de crescimento; (iv) possibilidade de controle das propriedades físico-mecânicas do painel através das variáveis do processo produtivo como tipo e quantidade de adesivo, geometria de partículas, grau de densificação, entre outras; (v) menor exigência em termos de qualidade da madeira, possibilitando o uso de resíduos provenientes de outras fontes de processamento; e ainda, (vi) maior produção, devido à tecnologia empregada, com menores custos.

Os painéis de madeira aglomerada foram desenvolvidos na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial, devido aos problemas de indisponibilidade de madeira de boa qualidade para produção de painéis compensados (IWAKIRI *et al.*, 2005). No Brasil, começaram a ser produzidos em 1966 pela indústria pertencente a um grupo francês chamado Louis Dreiffus, que criou a empresa Placas do Paraná, na cidade de Curitiba, devido à abundância de resíduos produzidos na região Sul pela indústria moveleira local (MATTOS *et al.*, 2008).

Durante o processo produtivo desses painéis, a madeira é transformada em partículas ou fibras, diminuindo a exigência em termos de qualidade da matéria-prima, sendo possível a utilização de resíduos. Sob essa perspectiva, a indústria de painéis de madeira reconstituída ocupa posição estratégica no cenário geopolítico, uma vez que as políticas públicas no Brasil e no mundo têm se desenvolvido no sentido de reduzir, reutilizar e reciclar o que seria descartado como resíduo (VITAL *et al.*, 2014).

Os painéis reconstituídos de madeira são classificados e comercializados de acordo com sua densidade, podendo variar entre 0,59 a 0,80 g.cm⁻³; quanto à geometria da partícula utilizada em sua produção, podendo ser do tipo: *waferboard*, *flakeboard*, *strandboard*, *sliverboard* ou *oriented strandboard* e quanto ao tipo de resina utilizada em sua produção, apresentando a ureia-formaldeído como a mais utilizada. Cada tipo de painel possui características e finalidades próprias.

2.3.1 PAINÉIS AGLOMERADOS CONVENCIONAIS

O painel aglomerado é formado a partir da transformação da madeira em partículas, que são impregnadas com adesivo sintético e arranjadas de maneira consistente e uniforme, formando um colchão. Esse colchão, pela ação controlada de temperatura, pressão e umidade,

adquire a forma definitiva e estável, denominada painel aglomerado. O aglomerado utiliza menos matéria-prima durante a sua produção, o que diminui o custo. Porém, ele tem utilização limitada, podendo ser aplicado apenas em móveis e peças retas, como laterais de mobiliários, prateleiras e divisórias (ARAUCO, 2015).

A produção e a utilização de produtos particulados vêm aumentando nos últimos tempos, visto que a redução da madeira em elementos menores possibilita o arranjo e a reconstituição em novos tipos de produtos, diminuindo os custos envolvidos para sua obtenção e alcançando melhor aproveitamento da madeira e dos resíduos florestais pelas indústrias.

2.3.2 Adesivos utilizados na produção de painéis aglomerados

Uma vez que os painéis são partículas aglutinadas através de resinas utilizando-se temperatura e pressão, o papel desempenhado pelas resinas neste processo é fundamental para sua fabricação e adequado uso.

De acordo com Iwakiri (2005), a colagem da madeira envolve três princípios básicos: adesivo, adesão e aderente. Adesivo é um material com propriedades aderentes cuja finalidade é juntar dois materiais, ou seja, é toda substância com propriedades de aderir algo fortemente a um substrato, igual ou diferente, formando uma ligação superficial forte e duradoura. Essa propriedade adesiva se desenvolve em condições específicas, tais como temperatura, pressão e tempo.

Aderentes são os materiais sólidos capazes de se ligarem através dos adesivos (IWAKIRI, 2005). Já a adesão, é um fenômeno físico-químico que provê um mecanismo de interação entre superfícies sólidas e uma segunda fase, que consiste em partículas individuais ou ainda de uma película contínua, líquida ou sólida. Normalmente, no caso de aplicação tecnológica o processo é irreversível e chamado de colagem (IWAKIRI, 2005).

A adesão é o fenômeno mais importante do processo de colagem e pode ser entendido como a interação entre duas superfícies, causada por um forte campo de forças atrativas provenientes dos constituintes de cada superfície (MENDOZA *et al.*, 2017). Quando não é possível separar duas peças de madeira que foram coladas, significa que houve adesão adequada. Assim, a aderência é a resistência oferecida quando se pretende separar dois materiais colados, podendo ser medida através de testes em laboratório.

Os adesivos são divididos em dois grupos: os naturais e os sintéticos. Os naturais são classificados conforme sua origem (animal ou vegetal), já os adesivos sintéticos são divididos em termofixos e termoplásticos.

Os termofixos ou termoendurecedores, geralmente são líquidos que após reação tornam-se infusíveis, ou seja, são convertidos a um estado insolúvel e irreversível através de reações químicas com ou sem aplicação de calor e passam a ter características de insolubilidade de forma irreversível. São exemplos dessa classe: ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, melamina-formaldeído, resorcinol-formaldeído, tanino-formaldeído e epoxy. Já os termoplásticos, fundem-se e solidificam várias vezes, ou seja, são resistentes somente a mudanças físicas, podendo ser modificados pela ação de calor ou de solventes. São exemplos: polivinil-cloreto, polivinilacetato e elastômeros (MENDOZA *et al.*, 2017).

Nas indústrias de painéis reconstituídos de madeira, os adesivos mais utilizados são a ureia-formaldeído e o fenol-formaldeído, sendo os primeiros de baixa resistência à umidade (MACIEL *et al.*, 2004), ambos obtidos pela condensação de formaldeído com ureia e fenol, respectivamente. Ou seja, os adesivos são sintetizados a partir de solventes orgânicos, que possuem características cancerígenas e mutagênicas (MENDOZA *et al.*, 2017).

O uso da ureia-formaldeído (UF) como adesivo pela indústria de produtos florestais é devido à solubilidade em água, à falta de cor, ao baixo custo comparado aos demais adesivos e à facilidade de uso sob uma ampla diversidade de condições de cura. Por outro lado, possui alta sensibilidade à hidrólise e baixa durabilidade em água (ARAS *et al.*, 2015; MELO *et al.*, 2010) pois, se em contato com a água, mesmo já curada, pode hidrolisar e liberar formaldeído, enfraquecendo as ligações entre a resina e as partículas (GADHAVE *et al.*, 2017), além de emitir formaldeído livre, que possui caráter tóxico. Isso ocorre devido à hidrólise da ligação aminometilênica presente na resina (PIZZI, 2003). Como o painel aglomerado utiliza a UF em sua produção, que possui baixa resistência à umidade, esse painel é indicado para uso interno.

Apesar da grande eficiência para o setor de produção de painéis, o teor de formaldeído presente na resina UF é classificado como agente cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) e pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (SILVA, 2012), por isso é importante reduzir o teor de formaldeído nos painéis de madeira, através da utilização de adesivos alternativos ou modificar os já existentes na busca de painéis livres de formaldeído. Outro ponto importante é a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) durante o processo de produção dos painéis. A Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA, 2017) define um VOC como compostos orgânicos que se vaporizam (tornam-se um gás) à temperatura ambiente. Segundo a EPA, no nível do solo o ozônio não é

emitido diretamente no ar, mas é criado por reações químicas entre óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos orgânicos voláteis (VOC) em presença de luz solar. Se respirado, pode desencadear uma variedade de problemas de saúde, particularmente para crianças, idosos e pessoas com doenças pulmonares, como a asma, além de ter efeitos nocivos sobre a vegetação e os ecossistemas.

Durante o processo de fabricação dos painéis, as emissões de VOC e de formaldeído são mais acentuadas na prensagem a quente e no pós-tratamento das chapas prensadas. Quando a prensa abre, vapores que podem incluir formaldeído, fenol e outros compostos orgânicos são emitidos para a atmosfera em quantidades que dependem diretamente da quantidade de formaldeído presente na composição do adesivo, das taxas de aplicação, bem como da temperatura da prensa e do ciclo de prensagem (AUSTRÁLIA, 2002).

A fim de estabelecer parâmetros seguros de exposição, existem organizações nacionais e internacionais que regulam as emissões de fenol e formaldeído durante o processo produtivo, tais como a Norma Regulamentadora nº15 (NR-15) do Ministério do Trabalho e Emprego (MTE), que define os parâmetros e limites considerados insalubres para atividades e operações no Brasil, além do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Organizações internacionais, como a ACGIH - *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (em tradução livre, Conferência Americana de Higienistas Industriais) e a OSHA - *Occupational Safety and Health Administration* (em tradução livre, Administração de Saúde e Segurança Ocupacional), atuam como agentes auxiliares na condução de soluções e no estabelecimento de padrões seguros para tais emissões (SALVADOR *et al.*, 2016).

A crise do petróleo de 1970 intensificou a preocupação em substituir estes derivados petroquímicos na indústria de painéis de madeira (SILVA *et al.*, 2017), adicionalmente, a possibilidade de escassez desses recursos e o apelo ambiental impulsionam cada vez mais o desenvolvimento de novos produtos oriundos de fontes renováveis.

Além da ureia-formaldeído e do fenol-formaldeído, podem ser adicionados outros aditivos durante a produção dos painéis, como emulsão de parafina, catalisadores, biocidas preservantes e ainda, retardantes ao fogo. A utilização de cada aditivo dependerá do tipo de produto desejado.

Outro fator importante na busca de adesivos alternativos, é o fato de o custo do adesivo ser alto em relação ao custo total dos painéis, visto que quase todas as matérias-primas para fabricação de adesivos são feitas à base de produtos derivados do petróleo (SILVA *et al.*, 2012; TOSTES *et al.*, 2004). Nesse esforço, a crescente conscientização ambiental e a conseqüente busca por materiais renováveis vêm gradativamente impulsionando

a utilização de adesivos modificados, com menores teores de fenol e de formaldeído (GONÇALVES *et al.*, 2008).

Atualmente, os fabricantes de adesivos para madeira passaram a produzir em escala comercial os adesivos compostos, tais como melamina-ureia-formaldeído e fenol-melamina-ureia-formaldeído, para aplicações semi-estruturais, com maior resistência à umidade e com custos compatíveis, uma vez que o adesivo é o componente de maior custo na linha de produção dos painéis (MENDES *et al.*, 2012).

2.3.3 Características físico-químicas dos adesivos utilizados em painéis aglomerados

O adesivo é um produto químico, e como tal algumas propriedades físicas devem ser consideradas, tais como: pH, viscosidade, teor de sólidos, temperatura mínima de formação de filme, presença de solventes, de plastificantes, de extensores, etc., características essas que irão influenciar na resistência da adesão, no tempo em aberto, no tempo de prensagem, no tempo de cura ou secagem, e, conseqüentemente, no processo de colagem e na qualidade final requerida (LOPES; GARCIA, 2005).

Em termos químicos, a resina UF é um durômero pertencente ao grupo de adesivos aminoplásticos termoendurecíveis produzidos por reações de condensação entre seus principais componentes, a ureia e o formaldeído. Essas reações são muito complexas e, aplicando-se diferentes condições de reação e procedimentos de preparação, uma variedade de estruturas condensadas pode ser formada (POPOVIĆ *et al.*, 2011).

No estado puro, a UF é relativamente sem cor, possuindo coloração branca leitosa. Algumas vezes, alguma cor pode ser adicionada a um catalisador para funcionar como marcador, a fim de verificar se o catalisador está sendo incorporado na mistura. Possui teor de sólidos entre 64 a 66%, pH entre 7,4 a 9,0, viscosidade entre 400 a 1000cP, sua cura ocorre em meio levemente ácido (valores de pH abaixo de 7,0) e em temperatura entre 90°C a 150°C, podendo ser armazenada por 3 meses em estado líquido e até por um ano quando em pó (IWAKIRI, 2005).

A viscosidade é a grandeza que caracteriza a existência de atrito entre as moléculas de um fluido, manifestando-se através do escoamento, ou seja, representa a resistência ao fluxo livre entre camadas de um material. A viscosidade do adesivo influencia diretamente nas condições de seu espalhamento sobre a superfície do substrato. Quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta, dessa maneira, pode-se entender a viscosidade como sendo a resistência ao fluxo livre que uma substância líquida pode

apresentar entre as camadas de um material, ou um valor que demonstre existência de atrito entre as moléculas de um fluido, e que se manifesta pelo escoamento (MENDOZA *et al.*, 2017).

O teor de substâncias sólidas – ou teor de não voláteis ou ainda teor de sólidos – é definido como a quantidade de sólidos resinosos contido no adesivo (MENDOZA *et al.*, 2017), uma vez que este é composto por: componentes sólidos – que após a cura são os responsáveis pela ligação entre os substratos – e, os componentes líquidos (voláteis) que são os solventes orgânicos evaporados durante a prensagem.

Outra especificação importante do adesivo é o tempo de gel (*gel time*) que representa o tempo, seja ele em segundo, minuto ou hora, desde a preparação do adesivo para uso até o ponto de endurecimento (fase de gel), quando atinge a máxima elasticidade, ou seja, quando atinge o ponto de máxima viscosidade possível para a sua aplicação (IWAKIRI, 2005). Quando o *gel time* é muito curto, há dificuldade na aplicação, dispersão e no espalhamento do adesivo sobre a madeira devido à sua rápida polimerização.

2.3.4 Processo de colagem de painéis aglomerados

Como já mencionado anteriormente, o adesivo possui importante papel na formação de painéis de alta qualidade. Desta forma, o processo de colagem e as etapas envolvidas devem ser entendidas, respeitadas e favorecidas a fim de propiciar uma boa adesão das partículas e conseqüentemente, boa formação do painel.

As condições físicas e químicas da superfície do material durante a adesão são extremamente importantes para que tenha um desempenho satisfatório, uma vez que o adesivo líquido tem que umedecer as partículas e se espalhar livremente em suas superfícies para que se estabeleça um contato íntimo entre elas (LOBÃO; GOMES, 2006).

A adesão ou colagem pode ser entendida como um fenômeno que provê um mecanismo de transferência de tensões entre a madeira e o adesivo através de processos moleculares (CAMPOS; LAHR, 2007). Conforme a teoria química da adesão, as ligações ou colagens resultam das atrações químicas e elétricas entre o adesivo e o substrato, quando se consegue suficiente proximidade entre suas estruturas atômicas e moleculares.

No processo de adesão, após o umedecimento das partículas, o adesivo deve fluir de modo controlado durante a prensagem e, finalmente, adquirir forma sólida. Uma ótima ligação requer íntimo contato entre o adesivo e a partícula. Isto é realizado usando pressão e

temperatura, ajustando a viscosidade do adesivo, transferindo fluxo através dos pontos de ligação, enquanto deforma a madeira para conseguir melhor contato na superfície.

As propriedades de preparação da superfície da madeira são muito importantes no processo de colagem, pois interferem na atração entre as moléculas do adesivo e da madeira, além da porosidade da madeira, que influencia a capacidade de absorção do adesivo e, ainda, a transformação de fase, de um adesivo líquido em um composto sólido dentro da estrutura celular da madeira (CAMPOS; LAHR, 2007).

Em relação à madeira, duas das teorias mais importantes são o enganchamento mecânico e a teoria da adsorção. Segundo a teoria do enganchamento mecânico, a penetração do adesivo num substrato poroso leva à formação de ganchos ou entrelaçamento mecânico do adesivo, que se prende nas camadas superficiais após a cura e endurecimento do adesivo. A teoria de adsorção estabelece que a adesão seja resultante do contato molecular entre dois materiais que desenvolvem forças de atração superficiais (CAMPOS; LAHR, 2007).

O tempo de prensagem deverá ser suficiente para que o centro (miolo) do painel atinja a temperatura ideal para a cura do adesivo e que seja também suficiente para a migração da umidade pelas bordas da chapa (SILVA, *et al.*, 2006).

Independente das teorias envolvidas na adesão pode-se dizer que o desenvolvimento de uma boa colagem depende essencialmente de três requisitos: adequado umedecimento proporcionado pelo adesivo líquido; solidificação do adesivo líquido e suficiente capacidade de modificação de sua forma por parte do adesivo já solidificado.

2.3.5 Caracterização tecnológica dos painéis

2.3.5.1 Densidade

A densidade é um dos parâmetros que mais influenciam na qualidade dos painéis, pois apresenta relação direta com a estabilidade dimensional e a resistência mecânica. Geralmente um aumento na densidade dos painéis, proporciona aumento da absorção de água e do inchamento em espessura, comprometendo a estabilidade. Este fato é decorrente da maior quantidade de partículas por unidade de volume, o que tende a expandir em maior proporção quando colocado em contato com a água. Já para resistência mecânica, ocorre o inverso, em função de ter uma relação diretamente proporcional com a densidade (IWAKIRI *et al.*, 2005; KELLY, 1977).

A obtenção da densidade nominal nos processos produtivos não depende apenas da quantidade de partículas no colchão, mas também da matéria-prima utilizada (espécie), da umidade das partículas, das diferenças de densidade entre partículas, da quantidade de aditivos (resina, parafina, preservantes) e do processo de prensagem (MELO; DEL MENEZZI, 2010; IWAKIRI, 1989).

Além da densidade média do painel, a forma como esta propriedade se distribui verticalmente (gradiente vertical de densidade), ou seja, mais compactada nas superfícies externas (inferior e superior) e menos na camada central (miolo) também é influenciada por variáveis de processo, como: tempo e temperatura de prensagem, distribuição das partículas ao longo do colchão, distribuição de umidade no colchão antes da prensagem, além da reatividade da resina e da resistência à compressão das partículas de madeira (MELO; DEL MENEZZI, 2010; KELLY, 1977).

A determinação da densidade aparente dos painéis, realizada de forma simples com auxílio de balança analítica e instrumentos precisos de medição, pontua somente a média do painel, não detalhando a variável ao longo da espessura. Nesse sentido, a técnica de densitometria de raios X para determinação da densidade aparente tem se destacado devido à precisão, ao detalhamento e à praticidade, com alta resolução espacial (CHEN et al., 2010).

Os raios X consistem em uma radiação eletromagnética penetrante e invisível a olho nu que, quando atravessam a madeira, provocam uma interação, na qual parte dos fótons de raios X é removida do feixe incidente numa quantidade proporcional à densidade da madeira, da espessura da amostra e do número de fótons incidentes (SIQUEIRA, 2004).

2.3.5.2 Razão de compactação

A razão de compactação expressa a relação entre a densidade do painel e a densidade da madeira. O valor mínimo para razão de compactação proposto por Moslemi (1974) e Maloney (1993) é de 1,3. Dessa forma, madeiras de baixa densidade permitem razões de compactação mais elevadas, o que aumenta a superfície de contato entre as partículas de madeira, melhorando a adesão entre elas. Além do mais, madeiras de baixa densidade geram painéis com maior uniformidade, com alta capacidade de distribuição de forças entre as partículas, melhorando assim as propriedades de resistência à flexão estática e à ligação interna (CABRAL *et al.*, 2006).

De acordo com Kelly (1977), as propriedades mecânicas dos painéis apresentam relação direta com a razão de compactação, mas as propriedades físicas exibem uma relação

inversamente proporcional. Valores acima de 1,6 melhoram as propriedades de resistência, no entanto, comprometem a absorção de água e o inchamento em espessura devido à compressão existente sobre o painel na fase de prensagem (ARAÚJO *et al.*, 2019).

2.3.5.3 Estabilidade dimensional dos painéis

A estabilidade dimensional dos painéis, representada pela absorção de água, pelo inchamento em espessura e pela taxa de não retorno em espessura, sofre influência da estrutura anatômica da madeira utilizada, da geometria das partículas, da densidade do painel, das propriedades de colagem e das condições de processo (VITAL *et al.*, 2014; HILLIG *et al.*, 2004).

Painéis de menor densidade apresentam maior absorção de água devido à existência de maior volume de espaços vazios que possam ser ocupados por água. Já para o inchamento em espessura, painéis mais densos têm maior quantidade de material e assim a contribuição do inchamento higroscópico é maior, adicionalmente, apresentam maior tensão de compressão durante a prensagem, que são liberadas quando o painel entra em contato com a água (MELO; DEL MENEZZI, 2010). De acordo com Kelly (1977), o inchamento em espessura dos painéis de partículas ocorre devido à liberação das tensões de compressão oriundas do processo de prensagem e, também, devido ao inchamento das partículas de madeira.

Verifica-se melhoria da estabilidade dimensional dos painéis com o aumento do teor de resina aplicado, independente do seu tipo (MALONEY, 1993), pois a utilização de adesivos e parafinas pode bloquear parcialmente os sítios de adsorção, melhorando a estabilidade dimensional dos painéis (SOUZA *et al.*, 2017; KELLY, 1977).

Quando se utiliza UF, que possui baixa resistência à umidade, uma das alternativas para melhoria da estabilidade dimensional é a adição de compostos hidrofóbicos à sua composição (LAHR; CHRISTOFORO, 2013).

O aditivo que apresenta influência sobre a estabilidade dimensional dos painéis é o repelente de umidade, sendo a emulsão de parafina o mais utilizado, a qual é aplicada com o objetivo de reduzir a higroscopicidade das partículas de madeira e melhorar a estabilidade dimensional dos painéis (MELO, 2013). Isso ocorre devido à parafina ser um alceno, apolar, que tem como característica a hidrofobia, ou seja, não apresenta afinidade com a água. Assim, essa substância age formando uma película de proteção nas partículas, impermeabilizando-as, promovendo melhoria nas propriedades físicas dos painéis (IWAKIRI, 2005).

Porém, a quantidade de parafina a ser aplicada não deve ser superior a 1% pois, quantidades acima desse percentual não melhoram a estabilidade dimensional dos painéis e, por outro lado, podem trazer problemas de colagem e redução da resistência mecânica (MOSLEMI, 1974).

2.3.5.4 Taxa de não retorno em espessura (TNRE)

A exposição do painel a um ciclo de alta e baixa umidade relativa em que ocorre primeiro o inchamento e depois a contração, resulta em um inchamento residual devido à liberação das tensões de compressão impostas aos painéis, denominada de taxa de não-retorno em espessura (ANDRADE *et al.*, 2018; IWAKIRI, 1989).

Desta forma, a taxa de não retorno em espessura (TNRE), também conhecida como *springback* ou inchamento residual, pode ser entendida como o inchamento em espessura não recuperado que ocorre quando um painel acabado, em equilíbrio com uma determinada temperatura e umidade, é exposto a uma umidade elevada ou água líquida e, posteriormente, retornado às condições originais de umidade e temperatura.

2.3.5.5 Flexão estática

A partir do ensaio de flexão estática são obtidos os resultados de módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE), os quais refletem a resistência e a rigidez dos painéis. O módulo de elasticidade (MOE) é uma propriedade importante por ser uma medida de rigidez ou resistência à flexão, quando um material sofre *stress*. Já o módulo de ruptura (MOR) determina a aplicabilidade do painel para componentes estruturais (KELLY, 1977).

Estas variáveis são influenciadas pela geometria das partículas, pelo teor de resina aplicado, pela densidade do painel, pelo gradiente vertical de densidade e pela razão de compactação.

O aumento do teor de resina causa um incremento nas propriedades mecânicas e na estabilidade dimensional do painel (SILVA *et al.*, 2019; AYRILMIS *et al.*, 2012; IWAKIRI, 2005; KELLY, 1977). Este fato é devido à maior disponibilidade de resina por área superficial de partículas, melhorando com isso, as ligações inter-partículas, entretanto, a faixa ideal de percentual de resina aplicado é de 6 a 12% em relação ao peso seco das partículas, visto que acima desse valor, o aumento do teor de resina não atua mais na melhoria da ligação entre as partículas, somente eleva seu recobrimento (IWAKIRI, 2005).

Painéis produzidos com espécies de baixa densidade geralmente apresentam maior resistência à flexão e melhor módulo de elasticidade quando comparados com painéis obtidos de espécies de alta densidade, em função de proporcionar uma maior razão de compactação, causado pelo aumento dos pontos de contato entre as partículas (SORATTO *et al.*, 2013; MOSLEMI, 1974).

Painéis com perfil de densidade em forma de 'U' apresentam maiores valores de MOR e MOE em comparação com painéis de perfil homogêneo, uma vez que, densidades maiores próximas às camadas externas aumentam a resistência à flexão, pois as camadas externas representam a região de máxima concentração de esforço (GAMAGE; SETUNGE, 2015; ONUORAH, 2011).

2.3.5.6 Arrancamento de parafuso

O arrancamento de parafuso é uma propriedade importante para a verificação do desempenho dos painéis particulados em situações onde há necessidade de fixação de parafusos e pregos em usos como divisórias, forros e outras aplicações. Existem fortes correlações entre as propriedades de arrancamento de parafuso, densidade do painel e resistência à tração perpendicular (ligação interna) (MILJKOVIĆ *et al.*, 2007; SEMPLE; SMITH, 2006).

Uma vez que esta propriedade enfatiza o ponto mais fraco da estrutura do painel, muitas vezes no centro no qual o corpo do parafuso se encontra (MILJKOVIĆ *et al.*, 2007), o arrancamento de parafuso apresenta melhor desempenho em painéis fabricados com maior densidade e maior razão de compactação (CUNHA *et al.*, 2014), visto que maior razão de compactação tende a reduzir os espaços vazios no painel e promover maior contato entre as partículas, gerando assim maior resistência mecânica (TRIANOSKI, 2010).

Normalmente, o arrancamento de parafuso de superfície tende a apresentar maiores resultados de resistência, devido principalmente ao gradiente de densidade formado durante o processo de prensagem e à localização do parafuso no ensaio de topo estar localizado exclusivamente no centro do painel, onde geralmente ocorre a menor densificação (TRIANOSKI, 2010).

2.3.5.7 Tração perpendicular (ligação interna)

O ensaio de tração perpendicular avalia a qualidade da colagem dos painéis, medindo a resistência à ruptura de suas fibras e resinas compactadas durante a consolidação do painel, determinando assim se o material terá boa usinabilidade ou aplicação garantida pelas suas qualidades físico-mecânicas (ALMEIDA; TARRENTO, 2015). Ou seja, indica quão significativa foi a interação entre as partículas e o adesivo utilizado e, está diretamente relacionada com todas as outras propriedades físico-mecânicas do painel (MELO *et al.*, 2014).

Dessa forma, a ligação interna aumenta com o aumento da densidade dos painéis, bem como as demais propriedades mecânicas (CUNHA *et al.*, 2014), pois uma maior compactação, diminui os espaços vazios e, conseqüentemente a porosidade, resultando em uma melhor colagem, aumentando a ligação interna (SORATTO *et al.*, 2013). Porém, quando há grande variação no perfil de densidade do painel, ocorre diminuição dos valores de ligação interna, visto que as camadas externas apresentam grande densificação e o centro do painel (miolo), baixa (KELLY, 1977).

Tem-se ainda que, a tração perpendicular sofre aumento de seus valores com o aumento do teor de resina aplicado aos painéis (IWAKIRI *et al.*, 2004; ELEOTÉRIO *et al.*, 2000), assim como, se ocorrer deficiência na penetração do adesivo nas partículas, os valores de ligação interna irão diminuir (KELLY, 1977).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada para a produção dos painéis foi composta por um *mix* de partículas de *Pinus taeda L* e *Pinus elliottii* sem distinção de espécies, resina ureia-formaldeído (UF), emulsão de parafina e dois tipos de lignina em pó.

As partículas foram provenientes do processo produtivo da empresa Bonet Madeiras e Papéis Ltda, situada no Município de Santa Cecília, Santa Catarina, a qual utiliza toras de *Pinus taeda L* e *Pinus elliottii*, sem distinção de espécies. As partículas foram retiradas do processo após o cepilhamento das toras, ou seja, após a transformação das toras descascadas em partículas do tipo *sliver*. Segundo informações repassadas pela empresa a densidade das partículas era de $0,38\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Como as partículas foram utilizadas na forma em que se encontravam no processo industrial, não foi necessário um preparo adicional do material, sendo somente efetuada a secagem em estufa com circulação forçada de ar, à temperatura de $80\pm 2^\circ\text{C}$ até teor de umidade de $5\pm 1\%$. Durante o processo, o teor de umidade foi avaliado periodicamente com auxílio de um medidor com fonte de calor infravermelho (Marte ID 200).

A resina UF e a emulsão de parafina, também foram fornecidas pela Indústria Bonet Madeiras e Papéis Ltda e suas propriedades físico-químicas foram avaliadas em laboratório.

Os dois tipos de ligninas utilizados no presente estudo foram fornecidos pela indústria Suzano S.A, situada no município de Limeira, São Paulo. Conforme informação da empresa, a diferença entre as ligninas é devida ao processo de extração a partir do licor preto *Kraft* proveniente do cozimento de madeiras de *Eucalyptus* spp. em um processo adaptado do processo *LignoBoost*. Sendo denominadas no presente estudo de Lignina I e Lignina II.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGNINAS

Com objetivo de identificar de forma qualitativa e semi-quantitativa os componentes das ligninas foi realizada na Universidade Federal de Pelotas (UFPel), a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nas amostras em pó dos dois tipos de lignina no equipamento FT/IR-4100 no range de $4000 - 600\text{cm}^{-1}$, com resolução de 4cm^{-1} . O ensaio foi realizado em módulo ATR e os resultados obtidos para absorbância foram comparados com a literatura.

As análises físico-químicas dos dois tipos de lignina, apresentadas na Tabela 1, foram realizadas no laboratório de Química da Madeira do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

Tabela 1 – Caracterização das ligninas.

ENSAIO	NORMA
Teor de Cinzas	Tappi T211 om-97 (1998)
Teor de Sólidos	ASTM D 1490-01 (2013)

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Optou-se por não realizar os ensaios de pH, viscosidade e *gel time* nas ligninas em pó a fim de analisar a influência da adição dos diferentes percentuais de cada tipo de lignina à UF, identificando assim, a influência que a adição das ligninas teria sob os adesivos formados.

3.3 PLANO EXPERIMENTAL

O modelo experimental utilizado para a análise das propriedades dos painéis aglomerados foi o delineamento inteiramente casualizado (DIC) com arranjo bifatorial (Ligninas I e II) em três níveis (10, 20 e 30% de adição de lignina à UF). Desta forma, foram produzidos 21 painéis, divididos em 7 tratamentos com 3 repetições cada (Tabela 2).

O percentual de adesivo (UF + lignina) foi de 12% psp (base peso seco das partículas), sendo preparada com uma mistura simples em um béquer com agitação constante.

Tabela 2 – Plano experimental.

TRATAMENTO	TIPO DE LIGNINA	% UF	% LIGNINA
T1 _(100UF:00L)	TESTEMUNHA	100	0
T2 _(90UF:10LI)		90	10
T3 _(80UF:20LI)	LI	80	20
T4 _(70UF:30LI)		70	30
T5 _(90UF:10LII)		90	10
T6 _(80UF:20LII)	LII	80	20
T7 _(70UF:30LII)		70	30

NOTA: UF: ureia-formaldeído; L: lignina; LI: lignina I; LII: lignina II. Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADESIVOS

As análises físico-químicas dos adesivos (UF + lignina nas diferentes composições) foram conduzidas no laboratório de Química da Madeira do Centro de Ciências Agroveterinárias (CAV) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) e no Laboratório de Controle de Processo da Indústria Sudati MDF em Otacílio Costa/SC.

Foram realizadas análises laboratoriais de pH, viscosidade *Brookfield*, *gel time*, teor de cinzas e teor de sólidos tanto na resina UF comercial, quanto nos adesivos formados com adição de lignina à UF nos diferentes percentuais, a fim de verificar o efeito da adição da lignina à UF comercial. As análises foram realizadas segundo estabelecido em norma conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Ensaios realizados nos adesivos (lignina + ureia-formaldeído comercial).

ENSAIO	NORMA
pH	NBR014339 (1999)
Viscosidade <i>Brookfield</i>	ASTM D 1084-97 - método B (1998)
<i>Gel Time</i>	ASTM D 2471 - 99 (1999)
Teor de Cinzas	Tappi T211 om - 97 (1998)
Teor de Sólidos	ASTM D 1490 - 01 (2013)

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

3.5 PRODUÇÃO DOS PAINÉIS AGLOMERADOS

Os painéis foram produzidos com densidade nominal de $0,70\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dimensões de 40 x 40 x 1,5cm, 12% de adesivo (UF comercial e ligninas, sem adição de catalisador) e 1,5% de emulsão de parafina sobre a massa seca das partículas.

A produção dos painéis foi iniciada com o cálculo das quantidades em massa de cada componente (partículas, resina e emulsão de parafina), tendo como base a densidade nominal e dimensões do painel, o teor de sólidos da UF e da emulsão de parafina.

A incorporação do adesivo e da parafina às partículas foi realizada de forma independente em uma encoladeira do tipo tambor rotativo, dotada de uma pistola de aplicação a ar comprimido, com pressão de aplicação de $4\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ localizada na parte central do tambor. A pistola pulverizava os componentes químicos sobre as partículas com auxílio de

um compressor. Ao mesmo tempo em que era realizada a pulverização, o tambor girava a uma velocidade de 20rpm para uniformizar a aplicação do adesivo sobre as partículas.

A formação do colchão foi realizada em uma caixa vazada posicionada sobre uma chapa de aluzinco, na qual foi depositada a quantidade pré-determinada de material (partículas + adesivo + parafina).

Uma vez formado o colchão, a caixa contendo o material foi levada para prensagem a frio com pressão de 5kgf.cm^{-2} por 5 minutos, a fim de melhor acomodar as partículas, reduzir os espaços vazios e a altura do colchão. Após esta etapa, o colchão foi retirado da caixa e coberto com chapa de aluzinco a fim de evitar o contato direto do colchão com os pratos da prensa a quente. Foram ainda colocados separadores de cada lado do colchão de modo a limitar o movimento da prensa e especificar a altura do painel.

O tempo total da prensagem a quente foi de 13 minutos, sendo 1,5 minutos para fechamento do prato da prensa, 10 minutos de prensagem (180°C e 40kgf.cm^{-2}) e 1,5 minutos para abertura total do equipamento. Ao final da prensagem, os painéis foram retirados da prensa, identificados, colocados em sala de climatização com temperatura constante de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $65\pm 3\%$, onde permaneceram até atingirem massa constante.

Uma vez que os painéis obtiveram massa constante, foram esquadrejados para dimensão nominal de $37 \times 37 \times 1,5\text{cm}$ com a finalidade de evitar a influência da borda nas propriedades dos painéis. Na sequência, os corpos de prova foram obtidos para realização dos ensaios físicos e mecânicos seguindo as dimensões determinadas pelas normas citadas na Tabela 4, sendo realizado seu acondicionamento em câmara climatizada ($65\pm 3\%$ de umidade relativa - UR e temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$) conforme a NBR14810-2 (ABNT, 2013) até massa constante, com umidade de equilíbrio igual a 12% para posterior realização dos ensaios físicos e mecânicos.

3.6 ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS

Os painéis produzidos passaram pela determinação de suas propriedades físicas e mecânicas de acordo com as normas apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Ensaio físicos e mecânicos realizados nos painéis.

PROPRIEDADE	NORMA	DIMENSÃO DOS CP
Densidade aparente	ASTM D1037 (1993)	50 x 50mm
Perfil de densidade	Procedimento Laboratorial	50 x 50mm
Razão de Compactação	Procedimento Laboratorial	50 x 50mm
Absorção de Água 2h e 24h	ASTM D1037 (1993)	150 x 150mm
Inchamento em Espessura 2h e 24h	ASTM D1037 (1993)	150 x 150mm
Taxa de Não Retorno em Espessura	ASTM D1037 (1993)	150 x 150mm
Flexão Estática (MOE e MOR)	DIN 52362 (1982)	50 x 250mm
Tração Perpendicular	ASTM D1037 (1993)	50 x 50mm
Arrancamento de Parafuso	NBR 14810 (2006)	50 x 115mm

Legenda: CP: corpos de prova; MOE: Módulo de elasticidade; MOR: Módulo de ruptura. Fonte: Produção da própria autora, 2018.

3.6.1 Perfil de densidade

A fim de determinar o perfil de densidade dos painéis, foram retirados cinco corpos de prova com dimensões de 50 x 50 mm de cada tratamento, os quais foram analisados em um densitômetro de raios-X IMAL, modelo DPX300, versão 2.7.4.9-1. Como resultados, obtiveram-se os valores de densidade nas camadas externas (inferior e superior) e central (miolo), além de gráficos.

3.6.2 Razão de compactação

A razão de compactação foi obtida pela relação entre a densidade aparente dos painéis de cada tratamento e a densidade da madeira (Equação 1).

$$RC = \frac{DP}{DM} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

RC: razão de compactação

DP: densidade do painel (g.cm^{-3})

DM: densidade da madeira ($0,38\text{g.cm}^{-3}$)

3.6.3 Taxa de não retorno em espessura (TNRE)

Para o cálculo da taxa de não retorno em espessura (TNRE) foi utilizada a relação entre a espessura inicial dos corpos de prova, após o período de climatização inicial, e a espessura final do corpo de prova, estabilizado em sala de climatização com temperatura constante de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $65\pm 3\%$, após a realização do ensaio de inchamento em espessura 24 horas

Os cálculos da taxa de não retorno em espessura (TNRE) foram realizados utilizando-se a Equação 2.

$$TNRE = \frac{E_{est.} - E_{0h}}{E_{0h}} \cdot 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Em que:

$TNRE$ = Taxa de não retorno em espessura (%);

E_{0h} = Espessura, em milímetros, no início do teste;

$E_{est.}$ = Espessura, em milímetros, após estabilização da massa dos corpos de prova.

3.7 ANÁLISE DOS DADOS

A caracterização das ligninas e dos adesivos formados com UF comercial + lignina foi realizada de forma descritiva, considerando-se três repetições para cada amostra para todos os ensaios, com apresentação dos valores médios; enquanto a análise do FTIR considerou a absorvância de cada composto presente nas ligninas em diferentes bandas de absorção.

Os valores encontrados nos ensaios físicos e mecânicos dos painéis dos 7 tratamentos foram submetidos inicialmente a análises preliminares, a fim de verificar os pressupostos para a utilização da estatística paramétrica. Desta forma, os dados foram testados quanto à presença de *outliers*, quanto à normalidade da distribuição e quanto à homogeneidade de variâncias.

O primeiro teste foi realizado por meio de análise descritiva dos dados, o segundo pelo teste de Skapiro-Wilk e por fim, o teste de hipótese de igualdade entre médias dos tratamentos com Análise de Variância (ANOVA/teste de F) e, posteriormente, a igualdade de médias foi testada com o teste de Scott-Knott. O intervalo de confiança é de 95% de confiança.

A presença de alguns *outliers* foi contornada corrigindo erros de digitação. Já a normalidade dos dados testada para todas as variáveis em estudo, resultou em algumas propriedades não normais. Empregaram-se transformações matemáticas das variáveis utilizando-se as funções de logaritmo neperiano e raiz quadrada (taxa de não retorno em espessura, módulos de elasticidade e de ruptura, tração perpendicular e arrancamento de parafuso de topo). Desta forma, todos os dados se tornaram aptos para a realização da análise estatística paramétrica dos resultados.

Posteriormente, os resultados foram avaliados por meio de correlação de Pearson a fim de identificar se o tipo de lignina influenciou na variável de interesse. Quando detectada influência estatisticamente significativa, utilizou-se de teste de comparação de médias de Scott-Knott a 95% de confiança para identificar as médias de tratamentos iguais.

Adicionalmente, para a comparação dos tratamentos com o tratamento testemunha (100% UF) foi utilizado o teste de comparação de médias de Dunnet com um intervalo de 95% de confiança, que trata um grupo como controle (testemunha) e compara todos os outros grupos com este.

As análises foram realizadas utilizando-se os aplicativos Sisvar 5.6 e o Microsoft® Excel 365 ProPlus e todos os resultados foram comparados com a literatura disponível e com as normas de qualidade nacional (NBR14810, 2013) e internacionais (ANSI A208.1, 2009; CS 236-66, 1968 e EN 312-2, 2003).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS LIGNINAS

Nos valores relativos às características físicas e químicas das ligninas (Tabela 5) é possível observar a diferença de pH entre as duas ligninas 3,7 (lignina I) e 9,3 (lignina II), o que é decorrente do processo adaptado do processo *LignoBoost* para obtenção destas a partir do licor preto *Kraft*, ou seja, a lignina I foi lavada mais vezes com H₂SO₄ e H₂O enquanto a lignina II foi lavada apenas com CO₂.

Os valores extremos de pH entre as duas ligninas, as caracterizam como ácida (lignina I) e alcalina (lignina II), trazendo consequências ao processo de colagem, uma vez que a colagem com a lignina I, pode ter como consequência um baixo tempo em aberto (tempo de preparo do painel) e uma provável pré-cura, o que acaba por não proporcionar a fluidez, a molhabilidade e a absorção do adesivo pelas partículas, prejudicando o desenvolvimento de resistência e coesão adequada. Já para a lignina II, a consequência é inversa, pois necessitaria de um tempo maior para atingir a cura ou a adição de catalisador.

Tabela 5 – Valores médios das análises físico-químicas das ligninas.

ENSAIO	ANÁLISE LABORATORIAL	
	LI	LII
pH	3,7	9,3
Viscosidade (cP)	-	-
<i>Gel time</i> (s)	-	-
Teor de cinzas (%)	1,02	26,14
Teor de sólidos (%)	95,57	97,11

NOTA: LI: lignina I; LII: lignina II. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

A fim de controlar o pH das ligninas, pode-se fazer correção com adição de ácido acético glacial ou hidróxido de sódio, onde suas concentrações irão variar em função do ajuste do pH desejado.

Durante o processo industrial de composição do adesivo para produção dos painéis é utilizado catalisador à base de amônia (sulfato ou cloreto de amônia) a fim de acelerar a reação de cura. Este aumento da velocidade de cura se dá pela transformação do pH para valores próximos a 6,8 (levemente ácido). Evita-se aumentar de forma acentuada a acidez do adesivo para não gerar uma pré-cura durante a fase de fechamento dos pratos da prensa, tendo

em vista que a madeira tem pH ácido, entre 3,0 e 6,0 (IWAKIRI, 2005), o que pode prejudicar a qualidade dos painéis. No entanto, como no laboratório o processo de produção dos painéis é mais lento, optou-se pela não aplicação de catalisador.

Quanto aos teores de cinzas (Tabela 5), foram encontrados valores distintos para as duas ligninas, onde a I apresentou 1,02% e a II, 26,14%. Como o teor de cinzas em sua maioria, é devido aos sais inorgânicos remanescentes do cozimento e que permanecem no licor preto (GIUMMARELLA *et al.*, 2016), também pode-se atribuir o maior valor da lignina II a questões do processo de extração, pois esta foi submetida apenas à reação com CO₂, enquanto a lignina I foi submetida a reações com H₂SO₄ e H₂O, o que explica o menor valor de pH da lignina I (3,7).

Zhou (2014) cita que é necessário um baixo valor de cinzas, com limite superior de 3%, para favorecer a reatividade da lignina. Já para El-Mansouri (2006) o ideal é que a lignina possua no máximo 0,5% de teor de cinzas, de forma a garantir maior pureza e reatividade desta com o formaldeído presente na resina. Dessa forma, a lignina I tende a ter maior reatividade que a II, visto que apresenta menores ligações com os compostos inorgânicos do cozimento, podendo proporcionar um melhor processo de interações químicas com a UF.

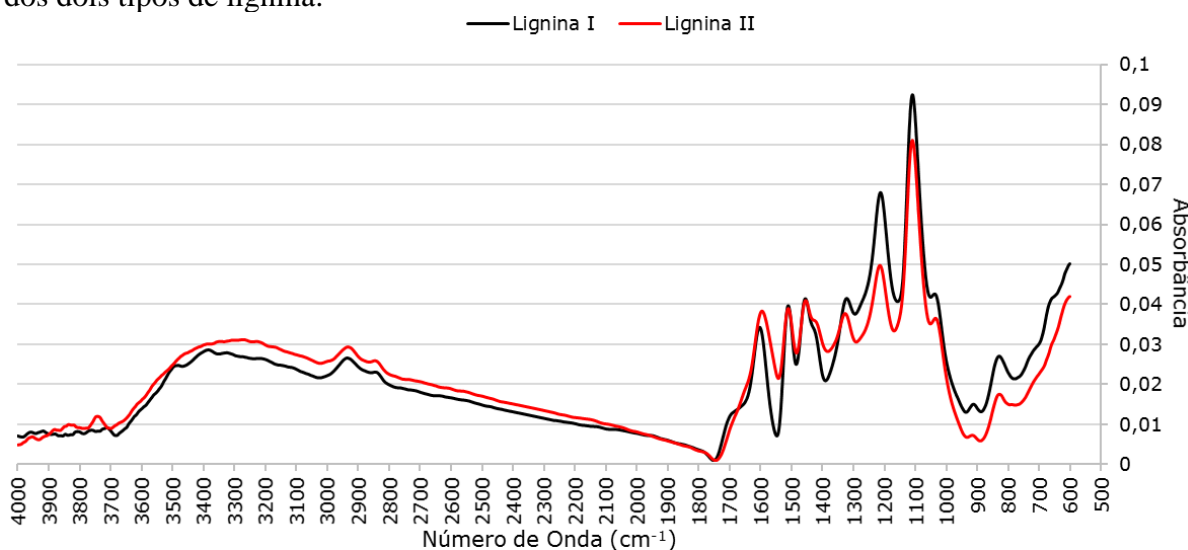
Os resultados da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos dois tipos de lignina podem ser observados na Figura 6, onde foram identificados padrões espectrais característicos de lignina para ambas as amostras, indicando que os diferentes processos de extração proporcionaram composições químicas semelhantes.

Os dados foram comparados com a Tabela 6, que demonstra os principais picos de absorção no infravermelho característicos para ligninas, uma vez que atribuições dos picos de absorção no infravermelho das ligninas devem ser feitas a partir do estudo comparativo entre os espectros no infravermelho de alguns de seus derivados e de compostos modelo.

Pode-se perceber que tanto a lignina I quanto a II não sofreram alterações em sua composição química, apesar de terem sido obtidas por diferentes formas durante o processo de extração, visto que ambos os espectros possuem comportamentos semelhantes.

Comumente, os espectros mostram uma banda ampla entre 3400 e 3600cm⁻¹, atribuída aos grupos hidroxílicos de ácidos fenólicos e carboxílicos, os quais estão associados aos compostos fenólicos e estruturas alifáticas da lignina (YOU; XU, 2016). As bandas centradas em torno 2915 e 2830cm⁻¹, predominantemente proveniente do alongamento C–H em grupos metoxílicos aromáticos e em metil e grupos metileno de cadeias laterais são evidentes, estes podem ser devido a ácidos graxos presentes nas preparações de lignina.

Figura 6 – Resultados da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos dois tipos de lignina.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

A banda de absorção a 1703cm^{-1} é atribuída às porções de carbonila dos grupos aldeído e cetona. Segundo Negrão *et al.* (2015), a falta da banda espectral nessa região sugere a modificação química da maioria dos grupos carbonila sob condições de alto pH, o que justifica a ausência dessas vibrações na lignina II.

Bandas que ocorrem de 1600 e 1500cm^{-1} são características de compostos aromáticos (grupos hidroxila fenólicos) e são atribuídas às vibrações do esqueleto aromático. As bandas em 1300cm^{-1} e 1200cm^{-1} indicam, respectivamente, a presença de siringil e guaiacil em ambas, contudo em maior intensidade desta última na lignina I. O que sugere maior reatividade da lignina I que a II, uma vez que a lignina siringil apresenta um grupo metil a mais que a do tipo guaiacil (MAGALHÃES *et al.*, 2019).

Novamente, o baixo pH da lignina I demonstra que esta passou por mais processos ou maior tempo de lavagem com ácido sulfúrico, visto que a banda em 1100cm^{-1} é responsável pela deformação no plano C–H aromático interligado às unidades de siringil, o que não distinguiu expressivamente devido à diferença de pH entre os dois tipos de lignina. Já a banda de absorção em 1414cm^{-1} apresentou vibração na lignina II e refere-se à ligação C–C do anel aromático com a lignina, reforçando novamente que o procedimento para extração dessa lignina foi menos agressivo, ocorrendo menor quebra das ligações.

Dessa forma, os diferentes processos de extração de ambas as ligninas não ocasionaram grandes diferenças estruturais entre elas, reforçando que o maior pH da lignina II ocasionou menor quebra de ligações em sua estrutura e reforçando que a lignina I apresentou-se mais reativa devido à maior presença de unidades guaiacil.

Tabela 6 – Principais atribuições dos picos de absorção no infravermelho para ligninas.

BANDA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO
3400 – 3600	Grupos hidroxílico
2800 – 3000	C–H aromático, metil e metileno das cadeias laterais
1750 – 1690	C=O não conjugada, cetonas, carbonilas e grupos ésteres não conjugados
1660 – 1650	Vibração do anel aromático e C=O conjugada
1595 – 1505	Vibrações do esqueleto aromático da lignina
1470 – 1460	C–H de grupos metílicos
1430 – 1415	C–C de anéis aromáticos
1290 – 1200	C–O de anéis siringílicos, guaiacílicos e de fenóis
1127 – 1031	Deformação aromática C-H no anel siringil e C–H aromático na deformação plana
1085	C–O de álcoois secundários
915 – 815	C–H aromáticos

Fonte: Adaptado de NEGRÃO *et al.* (2015), SALIBA *et al.* (2001).

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ADESIVO (UREIA-FORMALDEÍDO COMERCIAL + LIGNINAS)

O estudo do efeito da adição das ligninas à UF comercial (Tabela 7), demonstra que houve alterações das características físico-químicas em todas as propriedades. Enquanto no pH ocorreu diminuição de seus valores com a adição da lignina I e o aumento com a adição da II, na viscosidade e no teor de sólidos, o aumento foi para ambas as ligninas; já para *gel time*, houve uma redução de forma mais acentuada com a adição da lignina I.

Ao aumentar o percentual de lignina I (ácida) na resina, observa-se severa redução do pH, tendo como consequência a diminuição do tempo de cura, o que é comprovado pela redução dos valores de *gel time*. De forma ainda mais acentuada, a composição do adesivo UF comercial + ligninas apresentou valores de teor de sólidos e viscosidade aumentados, dificultando sua pulverização sobre as partículas devido ao entupimento dos bicos aspersores e também dificultando sua penetração nas partículas, fazendo com que ocorresse linha de cola não ancorada, dessa forma altos percentuais de adição de lignina à resina comercial prejudicou as propriedades do adesivo composto.

O tempo de formação de gel está ligado à acidez do adesivo, uma vez que o pH interfere em sua reatividade (GONÇALVES *et al.*, 2008) e à temperatura de cura, dessa forma a fim de contornar a situação apresentada, pode-se corrigir o pH do adesivo, de modo a aumentar o *gel time*, assim como, realizar adição das ligninas na formulação da resina, com reação da ureia com o formaldeído, em oposição à adição da lignina à resina comercial.

Tabela 7 – Efeito da adição de lignina nas propriedades físicas e químicas dos adesivos à base de ureia-formaldeído comercial.

ENSAIO	UF	LI			LII		
		10%	20%	30%	10%	20%	30%
pH	7,96	5,81	5,20	4,11	7,96	8,09	8,20
Viscosidade (cP)	375	670	1425	1730	1272	1765	2715
<i>Gel time</i> * (s)	371	78	47	48	292	278	151
Teor de sólidos (%)	64,90	74,02	76,41	78,81	74,17	76,72	79,27

NOTA: UF: ureia-formaldeído comercial; LI: lignina I; LII: lignina II; *: a 140°C, sem catalisador.

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Já o aumento da quantidade de lignina II à resina UF comercial, também teve como consequência o aumento do teor de sólidos, ocasionando aumento excessivo da viscosidade, que chegou a 7,24 vezes maior que a UF pura com adição de 30% de lignina II. Assim, a incorporação da lignina II à UF comercial tende a apresentar vários problemas quando aplicada a painéis de madeira, como a dificuldade de aspersão pelos bicos aplicadores e a dificuldade de penetração na estrutura da madeira; tendo como consequência o aumento da instabilidade dimensional dos painéis e a redução das propriedades de rigidez e resistência.

Hse *et al.* (1994) analisando o comportamento do *gel time* da UF comercial com adição de 1% de cloreto de amônia como catalisador em diferentes faixas de pH, identificou que em condição fortemente ácida (pH 1,0), o *gel time* apresentou quase o dobro do tempo daquelas ocorridas em condições de pH 4,8 ou alcalino (pH 8,0), cujos valores foram iguais a 87, 45 e 49s respectivamente. O que é reforçado por Akpabio (2012) que analisou as propriedades da UF comercial em diferentes faixas de pH demonstrando que a viscosidade do adesivo aumenta tanto para pH ácido, quanto para alcalino, apresentando maior aumento em pH ácido. Assim como, o *gel time* sofre decréscimo até pH 4,5 e aumenta em pH 2,0 a 3,0; em contrapartida, o tempo de gelatinização decai em pH acima de 7,0.

Dessa forma, tanto em pH baixo (ácido), quanto em pH alto (alcalino) a UF comercial não é adequada para uso como adesivo, sendo uma resina funcional em pH levemente ácido e levemente alcalino (AKPABIO, 2012), corroborando com os dados obtidos no presente estudo (Tabela 7).

Silva *et al.* (2019) ao realizarem modificação da UF comercial com adição de lignossulfonato extraído do processo sulfito em pó diluído em água, obtiveram redução da viscosidade, do pH e do teor de sólidos do adesivo, não ocorrendo formação da fase gel, mesmo utilizando catalisador. Dessa forma, percebe-se que a UF comercial não reage facilmente com substituintes do formaldeído, havendo necessidade de proporcionar condições

que melhorem sua reatividade, tal como incluir a lignina durante a síntese da resina em que ureia e formaldeído serão reticulados, ou ainda, modificá-la, tal como lignosulfonatos, hidroximetilação ou glioxilação da lignina.

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS PAINÉIS AGLOMERADOS

4.3.1 Densidade

A Tabela 8 apresenta os valores médios de densidade dos painéis com seus respectivos coeficientes de variação, onde pode ser observado que houve diferença estatística entre as quantidades incorporadas, tanto para lignina I, quanto para a II. Nesta análise, observa-se que os tratamentos T4 e T7 (30% de lignina), apresentaram menores valores e não foram equivalentes ao tratamento testemunha. Constatou-se também que não houve diferença entre os dois tipos de lignina, independentemente da quantidade aplicada.

Tabela 8 – Valores médios de densidade dos painéis.

COMPOSIÇÃO DO PAINEL	DENSIDADE (g.cm ⁻³)	
	Lignina I	Lignina II
90UF:10L	T ² 0,63 _(7,77) Aa	T ⁵ 0,62 _(7,60) Aa
80UF:20L	T ³ 0,62 _(5,50) Aa	T ⁶ 0,62 _(8,06) Aa
70UF:30L	T ⁴ 0,60 _(6,18) Ba*	T ⁷ 0,60 _(7,69) Ba*
100UF	Testemunha 0,65 _(7,10) A	
Referências		
Densidade nominal	0,70	
NBR14810 (2013)	0,55 a 0,75	
EN 312-2 (2003)	0,55 a 0,75	
ANSI A208.1 (2009)	0,64 a 0,80	

NOTA: UF: ureia-formaldeído comercial; L: lignina. Valores entre parênteses: coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto. *: indica diferença estatística em relação ao tratamento testemunha pelo teste de Dunnett a 95% de probabilidade de acerto. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

A diferença estatística observada e a não obtenção da densidade nominal (0,70g.cm⁻³), pode ser atribuída à especificidade das condições laboratoriais, tendo em vista que as quantidades de partículas e de adesivo (UF comercial + lignina + emulsão de parafina) utilizadas para a produção dos painéis são previamente calculadas em função da densidade

nominal e das dimensões desejadas, considerando-se o teor de sólidos dos componentes do adesivo; a formação do colchão é manual, podendo ser colocada uma quantidade maior de matéria-prima em uma posição e uma menor em outra, ou seja, não se tem o controle efetivo na distribuição.

Tomando-se como referência os parâmetros (Tabela 8) estabelecidos pelas normas NBR14810 (2013) e EN 312-2 (2003), constata-se que os painéis de todos os tratamentos podem ser classificados como de média densidade, entretanto, nenhum deles atingiu o limite mínimo da ANSI A208.1 (2009).

A análise de correlação de Pearson resultou valores do coeficiente r iguais a $0,248$ e $-0,306$ para as ligninas I e II, respectivamente. Demonstrando que o aumento do percentual de lignina adicionado à resina ocasionou diminuição dos valores de densidade, porém, com pouca influência nessa propriedade, ou seja, tanto o tipo quanto a quantidade de lignina adicionada à UF não influenciaram nos valores de densidade dos painéis.

4.3.2 Perfil de densidade

Os valores de perfil de densidade dos painéis são apresentados na Tabela 9, na qual observa-se que houve diferença estatística somente para adição de 30% de lignina II, ou seja, os dois tipos de lignina não influenciaram nos valores de densidade ao longo da espessura do painel.

Verifica-se uma densidade maior nas camadas da superfície (inferior e superior) e menor na parte central dos painéis (miolo), formando desta forma um perfil em formato de “M” ou “U” (Figura 9), o que é característico deste tipo de produto reconstituído (GAMAGE; SETUNGE, 2015; KELLY, 1977). A variação de densidade entre as camadas ocorre devido ao tempo de fechamento da prensa e a diferenças na transferência de temperatura das camadas externas para a camada interna do painel durante o estágio de compressão das partículas do colchão até atingir a espessura final (MOSLEMI, 1974).

Durante a prensagem dos painéis, as partículas das camadas externas recebem calor antes das partículas da camada central (miolo) e plasticizam, oferecendo menor resistência à compressão, de modo que a camada externa fica mais densificada. Quando a temperatura chega à camada central (miolo) e os pratos da prensa encostam nos separadores, não é possível continuar comprimindo as partículas da camada central.

Fica evidente que a lignina nos adesivos potencializou essa plasticização das partículas, uma vez que essa propriedade ocorre devido à temperatura de transição vítrea da lignina, explicando o acréscimo da densidade da camada externa dos painéis.

Algumas propriedades, como a resistência à flexão, são significativamente aumentadas pela presença de gradiente de densidade, enquanto outras, como resistência à tração perpendicular, são afetadas negativamente por esta distribuição de densidade no sentido da espessura do painel (GAMAGE; SETUNGE, 2015; KELLY, 1977).

Tabela 9 - Valores médios do perfil de densidade dos painéis.

COMPOSIÇÃO DO PAINEL	PERFIL DE DENSIDADE (g.cm ⁻³)					
	Superfície Inferior		Miolo		Superfície Superior	
	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II
90UF:10L	T ² 0,816Aa (14,21)	T ⁵ 0,797Aa (6,48)	T ² 0,561Aa (7,20)	T ⁵ 0,557Aa (7,29)	T ² 0,746Aa (10,51)	T ⁵ 0,764Aa (10,50)
80UF:20L	T ³ 0,775Aa (3,05)	T ⁶ 0,718Aa (6,60)	T ³ 0,567Aa (1,96)	T ⁶ 0,524Aa (9,10)	T ³ 0,767Aa (3,88)	T ⁶ 0,734Aa (9,57)
70UF:30L	T ⁴ 0,766Aa (8,00)	T ⁷ 0,595Ba* (14,83)	T ⁴ 0,532Aa (5,13)	T ⁷ 0,439Ba* (10,03)	T ⁴ 0,733Aa (4,13)	T ⁷ 0,569Ba* (20,40)
100UF	TESTEMUNHA 0,825 (6,61)		TESTEMUNHA 0,569 (7,17)		TESTEMUNHA 0,827 (7,51)	

NOTA: UF: ureia-formaldeído comercial; L: lignina. Valores entre parênteses: coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto. *: indica diferença estatística em relação ao tratamento testemunha pelo teste de Dunnett a 95% de probabilidade de acerto. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

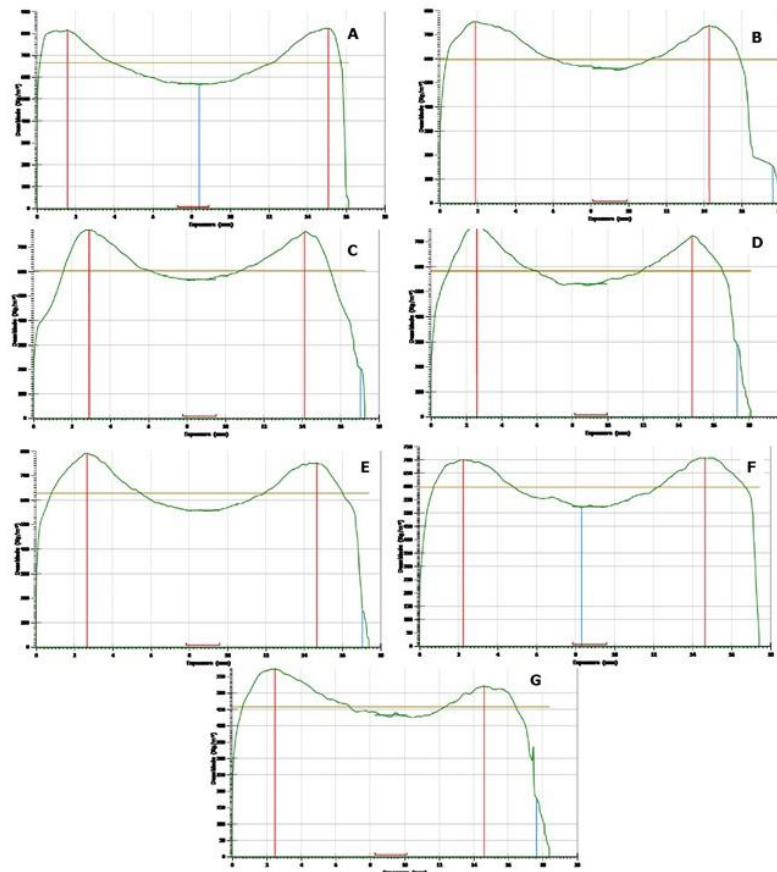
O perfil de densidade é altamente dependente da configuração das partículas, da distribuição de umidade, da taxa de fechamento e temperatura da prensa, da reatividade da resina e da resistência à compressão apresentada pelas partículas de madeira (KELLY, 1977). Como no presente estudo houve variação somente na composição do adesivo, pode-se inferir que as características físico-químicas dos adesivos formados por diferentes percentuais de adição dos dois tipos de lignina interferiram na reatividade do adesivo durante a consolidação do painel, apenas quando adicionado 30% de lignina.

Grubert (2016) trabalhando com painéis produzidos com adição de partículas de bambu e densidade nominal de 0,70g.cm⁻³, obteve diferença entre as camadas inferior e miolo e entre as camadas superior e miolo inferiores a 20%, para adição da espécie *Phyllostachys edulis* e, de 20 a 35%, para a espécie *Phyllostachys bambusoides*.

Segundo Trianoski (2010) a diferença entre as densidades máxima e mínima dos painéis produzidos em processos industriais deve variar entre 20 e 35%. No presente estudo os valores obtidos ficaram bem acima desses valores, apresentando diferenças de 145,17% para o tratamento testemunha, 139,2 e 140,1% para adição de 10% de ligninas I e II, respectivamente; 135,9 e 138,5% para adição de 20% de ligninas I e II, respectivamente e, 140,8 e 132,6% para adição de 30% de ligninas I e II, respectivamente.

Valle (2018) ao produzir painéis MDP com adição de nanopartículas de dióxido de titânio obteve diferença entre as camadas externas e miolo variando de 103,78 a 106%.

Figura 7 – Perfil de densidade dos painéis.



NOTA: (A): T1(100%UF:0%L); (B): T2(90%UF:10%LI); (C): T3(80%UF:20%LI); (D): T4(70%UF:30%LI); (E) T5(90%UF:10%LII); (F) T6(80%UF:20%LII); (G) T7(70%UH:30%LII). Onde: UF: ureia-formaldeído comercial; L: lignina; LI: lignina I; LII: lignina II. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

4.3.3 Razão de compactação

Na Tabela 10 estão apresentados os valores médios de razão de compactação dos painéis com seus respectivos coeficientes de variação, na qual é possível observar que somente os tratamentos com 30% de lignina (T4 e T7) apresentaram diferença estatística dos

demais tratamentos, assim como T4 e T7 apresentaram os menores valores, além de diferir estatisticamente do tratamento testemunha.

Todos os tratamentos obtiveram valores de razão de compactação superior ao valor mínimo de 1,3 estabelecido por Moslemi (1974) e Maloney (1993). A diferença significativa dos tratamentos com adição de 30% de lignina (T4 e T7) seguiram o comportamento da densidade, o que de certo modo já era esperado, uma vez que a razão de compactação é obtida pela relação entre a densidade do painel e a densidade da madeira.

Segundo Andrade *et al.* (2018), essa propriedade é um parâmetro de grande importância na resistência mecânica de painéis particulados, uma vez que painéis com maior razão de compactação provavelmente apresentarão propriedades mecânicas superiores e geralmente menor absorção de água.

Tabela 10 – Valores de razão de compactação dos painéis.

COMPOSIÇÃO DO PAINEL	RAZÃO DE COMPACTAÇÃO	
	Lignina I	Lignina II
90UF:10L	T ² 1,65 _(7,77) Aa	T ⁵ 1,64 _(7,60) Aa
80UF:20L	T ³ 1,63 _(5,47) Aa	T ⁶ 1,64 _(8,06) Aa
70UF:30L	T ⁴ 1,58 _(6,18) Ba*	T ⁷ 1,54 _(7,69) Ba*
100UF	Testemunha 1,72 _(7,09)	

REFERÊNCIAS

Moslemi (1974); Maloney (1993) > 1,3

NOTA: UF: ureia-formaldeído comercial; L: lignina. Valores entre parênteses: coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto. *: indica diferença estatística em relação ao tratamento testemunha pelo teste de Dunnett a 95% de probabilidade de acerto. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Analisando o coeficiente de correlação de Pearson, cujos valores de r foram iguais a -0,248 e -0,203 para as ligninas I e II, respectivamente, observa-se que com o aumento de adição de lignina à resina, ocorre diminuição dos valores de razão de compactação, adicionalmente, conclui-se que tanto a quantidade, quanto o tipo de lignina aplicados não interferiram significativamente nos valores desta propriedade.

4.3.4 Estabilidade dimensional dos painéis

A estabilidade dimensional dos painéis é reflexo da quantidade de água absorvida durante o período de imersão, do inchamento percentual em espessura e da taxa de não retorno em espessura após a climatização final. Na Tabela 12 observa-se que os valores médios encontrados para as duas ligninas (I e II) foram equivalentes, com exceção da TNRE. Observa-se também que o aumento do percentual de lignina na composição do adesivo proporcionou um aumento nas propriedades, o que é desfavorável para a qualidade final dos painéis.

Elevados valores médios também foram encontrados por Ferreira (2017), que utilizou adesivo lignina-ureia-formaldeído formulado em laboratório na produção de painéis MDP de *Eucalyptus* spp. com densidade aparente de $0,59 \pm 4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Para absorção de água, a autora encontrou 65% após 2 horas de imersão e 97% para 24 horas, e para inchamento em espessura, 24% para 2 horas e 32% para 24 horas.

Todos os tratamentos excederam o limite máximo das normas de referência (CSA0437, 1993; NBR14810, 2013; ANSI A208.1, 2009 e EN 312-2, 2013) para as propriedades Absorção de Água 2 e 24h e Inchamento em Espessura 2h, inclusive o tratamento testemunha, resultado observado na maioria dos trabalhos com painel reconstituído de madeira. Já para o Inchamento em Espessura 24h, apenas o tratamento com adição de 30% de lignina II não atendeu aos requisitos da norma ANSI A208.1, 2009.

Acentuados valores médios de absorção de água e inchamento em espessura, geralmente, estão associados à alta razão de compactação (IWAKIRI *et al.*, 2006), no entanto, no presente estudo, os tratamentos com menor razão de compactação foram os que apresentaram os maiores valores. Este fato pode ser atribuído à deposição manual das partículas durante a formação do colchão, podendo ter ocasionado aumento dos espaços vazios entre as partículas e menor ligação entre elas, o que aumenta a absorção de água, uma vez que a falta de uniformidade do colchão contribui para o aumento dos espaços vazios entre as partículas, além de reduzir o contato entre elas, dificultando a adesão e, conseqüentemente, permitindo maior absorção de água (SORATTO *et al.*, 2013).

Além da distribuição das partículas, a má formação do colchão pode estar relacionada à baixa reatividade da lignina ou à ineficiência do processo de adesão (substrato / partículas + adesivo). Assim como, a condição experimental do presente estudo, visto que a adição da lignina foi realizada no adesivo comercial e não preparado o adesivo em laboratório adicionando-se ureia e lignina ao formaldeído. Nesse sentido, processos de metilação ou

hidroximetilação, de fenolação e de desmetilação podem ser testados a fim de melhorar a reatividade da lignina no adesivo UF preparado em laboratório.

Apesar das similaridades com o fenol, a lignina apresenta grupos metil ligados ao anel aromático dificultando ou até impossibilitando a ligação química com outros compostos, mesmo após as modificações ocorridas na sua estrutura durante a polpação. A reatividade é ainda menor para lignina oriunda de madeira de folhosas, em função da presença da lignina do tipo siringil, que a apresenta um grupo metil a mais que a do tipo guaiacil, única lignina presente nas coníferas (MAGALHÃES *et al.*, 2019).

O processo de adesão é influenciado diretamente pelas características do adesivo, tais como: pH, viscosidade, *gel time* e teor de sólidos (MENDOZA *et al.*, 2017). O pH da UF comercial, como já mencionado anteriormente, é 7,96; sendo que seu processo de cura ocorre em ambiente levemente ácido (6,7) favorecido pela adição de catalisadores à base de amônia, entretanto, à medida que a lignina I foi incorporada à UF, o pH sofreu forte decréscimo (de 7,96 para 5,81 (T2); 5,20 (T3) e 4,11(T4), como demonstrado na Tabela 7).

O adesivo não deve ter os limites de pH ultrapassando a faixa de 2,5 a 11 (IWAKIRI, 2005), apesar de ter mantido a faixa recomendada de pH do adesivo, adicionado ao pH 5,07 das partículas de *Pinus* spp. (SOUZA *et al.*, 2017), a adição das duas ligninas aumentou substancialmente a viscosidade do adesivo, dificultando sua dispersão entre as partículas, bem como a penetração na estrutura porosa e na parede celular das partículas.

A fim de controlar o pH das ligninas, pode-se fazer correção com adição de ácido acético glacial ou hidróxido de sódio, onde sua concentração irá variar em função do ajuste do pH desejado.

Outro possível motivo para a diminuição da estabilidade dimensional é o alto teor de cinzas da lignina II que apresentou 26,14% de teor de cinzas. Zhou (2014) e El-Mansouri (2006) citam que é necessário um baixo valor de cinzas, com limite superior de 0,5 a 3,0%, a fim de favorecer a reatividade da lignina, de modo a garantir maior pureza e, conseqüentemente, maior reatividade desta com o formaldeído presente na resina. Baixos teores de cinzas significam que estão presentes menores quantidades de compostos inorgânicos remanescentes do cozimento ligados à lignina. O conteúdo de cinzas presente na lignina pode ser diminuído por lavagens consecutivas com ácido sulfúrico 1% e água quente (LIN, 1992).

Wong *et al.* (1999) citam ainda que a absorção de água e o inchamento em espessura também são afetados quando há grande diferença no perfil de densidade dos painéis, ou seja, grandes diferenças entre as densidades das camadas externas e o miolo, visto que menores

variações no perfil de densidade dos painéis proporcionam menor liberação da tensão de compressão quando expostos à água. Como visto anteriormente, a diferença apresentada no presente estudo foi de 145,17% para o tratamento testemunha, 139,2 e 140,1% para adição de 10% de ligninas I e II, respectivamente; 135,9 e 138,5% para adição de 20% de ligninas I e II, respectivamente e, 140,8 e 132,6% para adição de 30% de ligninas I e II, respectivamente.

Os valores da análise de correlação de Pearson para as variáveis relacionadas à estabilidade dimensional dos painéis estão demonstrados na Tabela 11, onde é possível identificar valores de r acima de 50%, demonstrando influência sobre o Inchamento em Espessura 24h para a Lignina I. Já para a Lignina II, ocorreu influência sobre a Absorção de Água 2 e 24h e Inchamento em Espessura 2h, demonstrando que o tipo e o aumento do percentual de lignina adicionado à UF comercial influenciaram nessas propriedades.

Tabela 11 - Correlação de Pearson para variáveis relacionadas à estabilidade dimensional dos painéis.

LIGNINA	AA2h	AA24h	IE2h	IE24h	TNRE
I	0,462	0,287	0,634	0,474	-0,343
II	0,810	0,610	0,758	0,495	0,294

Notas: AA: Absorção de Água; IE: Inchamento em Espessura; TNRE: Taxa de não retorno em espessura. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Tabela 12 – Valores médios para as variáveis relacionadas à estabilidade dimensional dos painéis.

COMPOSIÇÃO DO PAINEL	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)				INCHAMENTO EM ESPESSURA (%)				TAXA DE NÃO RETORNO EM ESPESSURA (%)	
	2 horas		24 horas		2 horas		24 horas		Lignina I	Lignina II
	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II		
90UF:10L	T2 31,33Aa* (17,50)	T5 29,31Aa* (23,27)	T2 106,30Aa* (20,24)	T5 99,61Aa* (29,48)	T2 21,21Aa (24,94)	T5 22,47Aa* (25,03)	T2 31,78Aa* (17,06)	T5 35,37Aa* (26,14)	T2 45,57Cb (24,15)	T5 30,62Ba* (27,76)
80UF:20L	T3 36,03Ba* (26,80)	T6 37,39Ba* (22,92)	T3 112,28Aa* (13,56)	T6 102,03Aa* (19,73)	T3 28,89Ba* (21,55)	T6 27,23Ba* (13,42)	T3 36,68Aa* (16,93)	T6 36,13Aa* (23,55)	T3 39,91Cb (14,55)	T6 31,76 Ba (28,22)
70UF:30L	T4 40,95Ba* (19,45)	T7 54,47Ca* (12,58)	T4 120,49Aa* (19,11)	T7 148,19Ba* (15,91)	T4 33,18Ca* (20,77)	T7 37,99 Ca* (17,80)	T4 39,71Aa* (17,70)	T7 49,00Ba* (23,04)	T4 32,67Ba (18,34)	T7 38,19Cb (26,75)
100UF	Testemunha 23,23 (11,40)	Testemunha 78,24 (15,44)	Testemunha 9,62 (17,69)	Testemunha 20,65 (20,47)	Testemunha 19,92 (28,09)					

Normas de Referência

CSA0437 (1993)	< 10%	< 15%		
NBR 14810 (2013)			< 8%	< 18%
ANSI A208.1(2009)				< 40%
EN 312-2 (2013)				< 15%

NOTA: UF: ureia-formaldeído comercial; L: lignina. Valores entre parênteses: coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto. *: indica diferença estatística em relação ao tratamento testemunha pelo teste de Dunnett a 95% de probabilidade de acerto. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAINÉIS

A influência do tipo e da quantidade de lignina adicionada à UF comercial sobre as variáveis Módulo de Elasticidade (MOE) e Módulo de Ruptura (MOR) está apresentada na Tabela 14, na qual pode ser observada uma equivalência dos valores médios das duas ligninas para MOE e uma superioridade da lignina I para MOR. Em relação à quantidade aplicada, houve uma redução significativa nos valores de MOE à medida que o percentual de ligninas adicionado à UF era acrescido, entretanto, para MOR houve uma equivalência dos valores, com exceção dos tratamentos 6 e 7, composto por adição de 20 e 30% da lignina II, respectivamente.

Os valores médios de todos os tratamentos foram inferiores ao tratamento testemunha. Comparando-se com as normas de referência, todos os tratamentos foram inferiores, com exceção da testemunha e do tratamento T2 para MOR, que atendeu às normas NBR14810 (2013) e ANSI A208.1 (2009) – classe MS.

Além dos valores médios de MOE e MOR terem ficado abaixo do tratamento testemunha e dos parâmetros de referência, observou-se também uma grande redução em relação ao estudo de Ferreira (2017) que incorporou lignina *Kraft* (pH 3,7) à formulação do adesivo ureia-formaldeído para produção de painéis MDP, encontrando 3410MPa para MOE e 88,7MPa para MOR. Cabe salientar que a autora adicionou água na formulação dos adesivos para contornar a alta viscosidade e conseqüentemente uma ineficiência da penetração do adesivo.

Outros estudos, que utilizaram UF modificada como adesivo também encontraram baixos valores de MOE e MOR, como em Freitas e Lenz (2019) e Carvalho^a (2014) que trabalharam com tanino de casca de acácia, encontrando MOE entre 270 e 367 MPa e MOR entre 1,66 e 2,28 MPa; e MOE entre 984,09 a 1739,11MPa e MOR entre 5,32 a 10,81MPa, respectivamente.

Segundo Wu (1999), a resistência à flexão estática é influenciada pelo grau de adesão, densidade e perfil de densidade do painel e ainda, pela razão de compactação. Com relação à densidade dos painéis, à razão de compactação e ao perfil de densidade, apenas os tratamentos com adição de 30% de ligninas apresentaram diferença significativa dos demais. Novamente, a resina comercial modificada influenciou negativamente nas propriedades dos painéis produzidos, visto que o baixo pH da lignina I, alto teor de cinzas da lignina II e o alto teor de sólidos de ambas as ligninas ocasionaram prejuízo na cura do adesivo e no seu escoamento pelas partículas, prejudicando a consolidação dos painéis.

Os valores médios de tração perpendicular dos painéis também estão apresentados na Tabela 14, onde pode ser observado que houve equivalência entre os valores médios das duas ligninas, e que o aumento da quantidade de lignina acrescentada à UF comercial ocasionou decréscimo da propriedade, tanto que a partir de 20% de adição nenhum dos tratamentos atendeu aos requisitos das normas de referência. Nota-se também, que todos os tratamentos produzidos com adição de lignina II diferiram do tratamento testemunha.

Como a tração perpendicular (ligação interna) fornece uma medida da integridade do painel, definindo quão bem o material do núcleo está colado (KIM *et al.*, 2003), para promover a melhoria na adesão das partículas e aumento da tração perpendicular, Iwakiri *et al.*, 2004; Eleotério *et al.*, 2000 e Wong *et al.* (1999), destacam que é necessário aumentar a densidade do painel, o teor de resina e o tempo e temperatura de prensagem.

Sabendo-se que os parâmetros de processo (tempo e temperatura de prensagem) foram os mesmos, bem como, os valores de densidade dos painéis produzidos não apresentaram diferença significativa (com exceção dos tratamentos com adição de 30% de lignina), adicionado ao fato que a ligação interna está diretamente ligada à qualidade da colagem dos painéis, novamente percebe-se a importância do pH do adesivo, além da sua viscosidade e do teor de sólidos.

Uma perfeita adesão dependerá do ajuste do tempo e da temperatura de prensagem de acordo com o pH do adesivo modificado. Se esta correção não for precisa, a linha de cola ficará sem cura ou super curada e resultará em baixa resistência da adesão das partículas (XING *et al.*, 2004). Em todos os tratamentos foram utilizados os mesmos parâmetros de processo (tempo e temperatura de prensagem), independente do pH do adesivo (ligninas + UF comercial), podendo ter contribuído fortemente para a pré-cura do adesivo formado com lignina I (pH mais ácido).

O adesivo deve curar durante a prensagem a quente. Se o seu pH é baixo irá provocar pré-cura do adesivo antes de chegar ao processo de prensagem. Por esta razão, a ligação entre as partículas é fraca e a ligação interna do painel fica comprometida, visto que a adesão é decomposta durante a prensagem a quente devido à pré-cura do adesivo (AKYÜZ *et al.*, 2010).

Como o percentual de adesivo adicionado foi o mesmo em todos os tratamentos, entende-se que a queda dos valores de tração perpendicular é consequência de uma adesão ineficiente das partículas. Resultado semelhante foi observado no estudo de Ferreira (2017) em que somente o tratamento testemunha (sem adição de lignina) atendeu aos requisitos das normas para tração perpendicular.

Outros estudos utilizando UF modificada como adesivo também encontraram baixos valores, como em Freitas e Lenz (2019) e Carvalho^a (2014) que trabalharam com tanino de casca de acácia, cujos valores de tração perpendicular variaram entre 0,17 e 0,23MPa, respectivamente. Valores menores que os obtidos no presente estudo. Já Carvalho^b *et al.* (2014) realizaram trabalhos com *pinus caribaea var. bahamensis* e tanino de casca de acácia obtendo resultados que variaram entre 0,69 a 1,06MPa, valores muito superiores aos encontrados no presente estudo.

Outra propriedade que pode afetar a propriedade de ligação interna dos painéis é o perfil de densidade dos painéis produzidos. De acordo com Surdi *et al.* (2014), a resistência à ligação interna é em grande parte determinada pela menor densidade que ocorre na camada interna. Adicionalmente, Wong *et al.* (1999) estudando propriedades de painéis de partículas com diferentes perfis de densidade, concluíram que a ligação interna possui alta correlação com o miolo dos painéis.

Como o perfil de densidade (Tabela 9) de todos os tratamentos apresentou grande variação entre as camadas externas e o miolo, pode-se concluir que essa variável também influenciou nos valores de ligação interna. Novamente, a diferença no perfil de densidade está diretamente ligada ao grau de adesão entre as partículas, devido à cura dos adesivos ter sido prejudicada em função do pH das ligninas, da alta viscosidade e do alto teor de sólidos dos adesivos formados.

Os resultados obtidos para arrancamento de parafuso, tanto de topo quanto de superfície (Tabela 14), apresentaram comportamento semelhante à tração perpendicular, ou seja, à medida que o percentual de adição de ligninas à UF comercial foi aumentando, os resultados obtidos foram decaindo, apresentando somente os tratamentos testemunha e com 10% de lignina (T2 e T5) atendendo aos requisitos das normas. Reforçando que o aumento da adição de lignina, em especial a II, pode ter interferido no grau de adesão entre as partículas, o que está diretamente ligado à resistência mecânica, pois, quanto menor a resistência à ligação interna, menor será a força exigida para a retirada do parafuso. Adicionalmente, analisando a influência do tipo de lignina sobre a propriedade, tem-se que os tratamentos com 20 e 30% de adição de ligninas apresentaram diferença estatística do tratamento testemunha.

Novamente pode-se perceber que ao adicionar a lignina alcalina (LII) à UF comercial, pode ter dificultado a permeabilidade do adesivo devido ao seu maior teor de sólidos, e conseqüentemente, ocasionado consolidação prejudicada do painel. Ainda, pode-se inferir que outra possível causa para os baixos valores de arrancamento de parafuso, tanto de topo quanto de superfície, é a heterogeneidade na deposição das partículas durante a formação manual do

colchão, uma vez que o coeficiente de variação torna visível a diferença entre painéis do mesmo tratamento, apresentando valores de 17,94% e 11,51% para os tratamentos com 30% de adição de ligninas I e II, respectivamente.

Grubert (2016) trabalhando com UF comercial e partículas de *Pinus* spp., obteve valores de arrancamento de parafuso de topo igual a 1105,83N e de superfície igual a 1313,50N. Valores muito semelhantes aos obtidos no tratamento testemunha do presente estudo.

Em estudos utilizando UF modificada como adesivo, como em Freitas; Lenz (2019) que trabalharam com tanino de casca de acácia, cujos valores de arrancamento de parafuso na superfície do painel foram de 118,9 e 347,5N e Tinti (2015) no qual utilizou *Eucalipto* spp. e diferentes percentuais de tanino, obtendo valores de arrancamento de parafuso variando entre 225,83 e 1034,8N para topo e, 490,67 a 722,17N para arrancamento de parafuso de superfície, valores abaixo dos obtidos no presente estudo.

No trabalho de Rosa; Hillig (2014) no qual produziram painéis com UF modificada com tanino e lignossulfonato de amônio, os valores de arrancamento de parafuso de topo foram de 945,7N para 100% UF; 1007,5N para 100% tanino e 391,4N para 100% lignossulfonato de amônio. Valores semelhantes ao presente estudo. Já para a superfície, os valores foram iguais a 910,1; 723,2 e 221,5N, respectivamente, valores inferiores aos obtidos no presente estudo.

Os elevados resultados para o arranque de parafuso na superfície em relação ao topo se deve, segundo Weber (2011), ao fato de o parafuso estar fixado na camada interna do painel (miolo), sendo por isso, dependente da densificação da camada e onde a densidade mínima do painel é atingida, promovendo menor resistência ao arrancamento do parafuso nessa região. Outro fator que determina essa diferença é o parafuso de superfície estar aderido em toda a espessura do painel, o qual alcança toda a densidade dessa dimensão. Fato que foi comprovado no presente estudo, uma vez que as médias de arrancamento de parafuso na superfície exibem valores superiores aos do topo. Este comportamento pôde ser verificado em todos os tratamentos.

Apesar dos valores inferiores aos estabelecidos pelas normas, ainda é possível a utilização dos painéis para fabricação de mobiliário, uma vez que estes painéis podem ser utilizados para a fabricação de produtos com a utilização do tambor mini-fix em substituição ao parafuso (FREITAS; LENZ, 2019).

Os resultados para os ensaios mecânicos não foram satisfatórios quanto à adição de lignina *Kraft* ao adesivo comercial, uma vez que os painéis produzidos apenas com a UF

comercial atenderam aos valores estabelecidos pelas normas. Novamente, isso pode ser resultado de uma pré-cura dos adesivos produzidos com adição de lignina I (ácida), ocorrendo antes da prensagem a quente do colchão, resultado da diminuição do pH do adesivo devido à adição desta, assim como, do tempo decorrido durante a etapa da montagem do colchão até a prensagem.

Em contrapartida, quando adicionada a lignina II (alcalina) à UF comercial, ocorreu forte aumento da sua viscosidade, podendo ter dificultado o escoamento e penetração do adesivo nas partículas, prejudicando a consolidação dos painéis.

A análise da correlação de Pearson para as propriedades mecânicas é apresentada na Tabela 13 onde é possível identificar que a lignina II apresentou maior influência que a lignina I em todas as variáveis. Da mesma forma que, aumentando o percentual de lignina adicionado à resina UF comercial, houve diminuição dos valores obtidos, tanto para LI quanto para LII, com maior influência da LII.

Tabela 13 - Correlação de Pearson para variáveis relacionadas às propriedades mecânicas dos painéis.

LIGNINA	MOE	MOR	TRAÇÃO PERPENDICULAR	AP TOPO	AP SUPERFÍCIE
I	-0,635	-0,299	-0,776	-0,567	-0,758
II	-0,777	-0,585	-0,907	-0,907	-0,876

Nota: AP: Arrancamento de parafuso. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Tabela 14 – Valores médios para as variáveis relacionadas às propriedades mecânicas dos painéis.

Composição do painel	MOE (MPa)		MOR (MPa)		Tração Perpendicular (MPa)		Arrancamento de Parafuso de Topo (N)		Arrancamento de Parafuso de Superfície (N)	
	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II	Lignina I	Lignina II
90UF:10L	T ² 1085,23Aa* (14,63)	T ⁵ 922,46Aa* (25,34)	T ² 11,77Aa* (14,92)	T ⁵ 8,09Ab* (8,02)	T ² 0,46Aa (19,59)	T ⁵ 0,37Aa* (16,14)	T ² 866,67Aa (7,40)	T ⁵ 842,50Aa (10,60)	T ² 1169,83Aa (8,57)	T ⁵ 1103,58Aa (9,26)
80UF:20L	T ³ 817,21Ba* (15,44)	T ⁶ 807,53Ba* (26,82)	T ³ 10,44Aa* (10,49)	T ⁶ 6,66Ab* (10,30)	T ³ 0,34Ba (13,42)	T ⁶ 0,29Ba* (14,02)	T ³ 815,50Aa (8,91)	T ⁶ 635,42Ba* (10,35)	T ³ 1099,58Ab (10,08)	T ⁶ 784,75Ba* (7,10)
70UF:30L	T ⁴ 761,64Ba* (25,32)	T ⁷ 549,72Ca* (29,61)	T ⁴ 10,23Aa* (13,33)	T ⁷ 5,06Bb* (13,19)	T ⁴ 0,30Ca (17,77)	T ⁷ 0,19Ca* (19,24)	T ⁴ 764,92Ba (6,60)	T ⁷ 444,67Ca* (17,94)	T ⁴ 887,33Bb (8,85)	T ⁷ 687,50Ba* (11,51)
100UF	Testemunha 1835,41 (18,12)	Testemunha 19,00 (13,13)	Testemunha 19,00 (13,13)	Testemunha 0,61 (18,94)	Testemunha 1202,25 (11,69)	Testemunha 1294,25 (17,85)	Testemunha 1202,25 (11,69)	Testemunha 1294,25 (17,85)	Testemunha 1294,25 (17,85)	Testemunha 1294,25 (17,85)
Normas de Referência										
NBR 14810 (2013)	> 1600	> 11,00	> 11,00	> 0,35	> 800	> 1020				
EN 312-2 (2013)	> 1600	> 13,00	> 13,00	> 0,35						
CSA0437 (1993)				> 0,48						
ANSI A208.1(2009)										
M1	> 1550	> 10,00	> 10,00	> 0,36						
MS	> 1700	> 11,00	> 11,00	> 0,36	> 700	> 800				
M2	> 2000	> 13,00	> 13,00	> 0,40	> 800	> 900				
M-3i	> 2500	> 15,00	> 15,00	> 0,50	> 900	> 1000				

NOTA: UF: ureia-formaldeído comercial; L: lignina. Valores entre parênteses: coeficiente de variação. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto. *: indica diferença estatística em relação ao tratamento testemunha pelo teste de Dunnett a 95% de probabilidade de acerto. Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

5 CONCLUSÕES

Apesar das diferenças em suas propriedades físicas e nos processos de extração a partir do licor preto *Kraft*, tanto a lignina I, quanto a II, apresentaram composições químicas semelhantes como pôde ser verificada através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Porém, a adição simples das ligninas à resina comercial ureia-formaldeído interferiu em todas as características físico-químicas do adesivo composto, o que conseqüentemente prejudicou as etapas de cura do adesivo quando incorporados aos painéis aglomerados.

Os valores médios de densidade de todos os tratamentos ficaram abaixo da densidade nominal, enquanto os de razão de compactação ficaram acima do mínimo recomendado pela literatura.

A estabilidade dimensional dos painéis produzidos foi prejudicada com o acréscimo do percentual de adição das ligninas à UF comercial, independentemente do tipo de lignina incorporada, sendo que nenhum dos tratamentos atendeu aos parâmetros das normas de referência.

Para as propriedades mecânicas, observou-se a mesma tendência da estabilidade dimensional, onde o aumento gradativo da lignina no adesivo proporcionou queda dos valores médios de rigidez e resistência, inclusive na tração perpendicular, que fornece informações sobre o processo de adesão entre as partículas. Os painéis produzidos com adesivo formulado com adição de 10% de ambas as ligninas à resina comercial ureia-formaldeído atenderam às normas de referência, exceto MOE.

As duas ligninas com as mesmas características químicas e com os parâmetros de processo utilizados (tempo e temperatura de prensagem), independente da proporção incorporada à UF comercial, não são recomendadas para adição simples das ligninas à resina comercial ureia-formaldeído.

No entanto, recomenda-se em futuros trabalhos, formular o adesivo em laboratório, adicionando-se lignina, ureia e formaldeído em devidas frações molares, de modo a proporcionar maior reatividade da lignina com o formaldeído e obter adesivos com propriedades físico-químicas adequadas ao processo de produção de painéis aglomerados, além da análise quanto à possibilidade de uso da lignina I como catalisador.

REFERÊNCIAS

ABIMCI – Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente. Disponível em <<http://www.abimci.com.br/o-setor/>>. Acesso em 04 Set. 2018.

AKPABIO, U. D. *Effect of pH on the properties of urea formaldehyde adhesives. International Journal of Modern Chemistry*, Florida, v.2, n.1, p.15-19, 2012.

AKYÜZ, K. C.; NEMLI, G.; BAHAROĞLU, M.; ZEKOVIÇ, E. *Effects of acidity of the particles and amount of hardener on the physical and mechanical properties of particleboard composite bonded with urea formaldehyde. International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.30, n.3, p.166–169, 2010.

ALMEIDA, W. R.; TARRENTO, G. E. Análise quantitativa de ensaio de tração perpendicular em corpos de prova de MDF com diferentes dosagens de resina confeccionados em prensa piloto. 4ª Jornada Científica e Tecnológica da FATEC, Botucatu, 7 a 9 de Outubro de 2015, Botucatu – São Paulo, Brasil.

ALVES, É. D.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S.; JUNIOR, E. F. C. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.16, n.26, p.101-220, 2015.

AMPESSAN, C. G. M.; RIOS, P. D'A.; BRAND, M. A.; VIEIRA, H. C.; KNISS, D. D. C. Otimização do tempo de estocagem de cavacos de *Pinus taeda* e *Pinus elliottii* para a produção de celulose e papel. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.43, n.108, p.885-893, 2015.

ANDRADE, A. M.; NUNES, W. H.; ABREU, H. S.; SOUSA, E. L. Polpação Kraft do estipe de *Euterpe edulis* Martius (PALMITEIRO). **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v.7, n.1, p.227 - 237, 2000.

ANDRADE, L. M. F.; SCATOLINO, M. V.; FARIA, D. L.; CÉSAR, A. A.; MENDES, L. M.; JUNIOR, J. B. G. Inclusão do resíduo de polpação da celulose na produção de painéis aglomerados de média densidade. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.46, n.120, p.626-637, 2018.

ARAS, U.; KALAYCIOGLU, H.; YELB, H.; BITEK, G. *Effects of ammonium nitrate on physico-mechanical properties and formaldehyde contents of particleboard. Procedia - Social and Behavioral Sciences*, v. 195, p. 2130 – 2134, 2015.

ARAUCO. MDF e aglomerado: quais são as diferenças? 2015. Disponível em <<http://www.araucopaineis.com.br/paineis-de-mdf/mdf-e-aglomerado-quais-sao-diferencas/>>. Acesso em 29 Out. 2019.

ARAUJO, C. K. C.; CAMPOS, C. I.; CAMARGO, S. K. C. A.; CAMARGO, B. S. Caracterização mecânica de painéis particulados de média densidade produzidos a partir de resíduos de madeira. **Revista Gestão Industrial**, Ponta Grossa, v.15, n.1, p.197-211, 2019.

AUSTRÁLIA. *Emission Estimation Technique Manual for Timber and Wood Product Manufacturing*. Austrália, v. 1.1, 2002. Disponível em <<http://www.npi.gov.au/system/files/resources/a4e16503-cafd-d8c4-91f4-e4f10ce5ea3f/files/timber.pdf>>. Acesso em 04 Set. 2018.

AYRILMIS, N.; KWON, J. H.; HAN, T. H. *Effect of resin type and content on properties of composite particleboard made of a mixture of wood and rice husk*. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.38, p.79–83, 2012.

BARROS, T. D. **Licor negro**. Ageitec – Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vn002wx5e00sawqe35bc5orw.html>>. Acesso em 13 Ago. 2018.

BASSO, V. M.; FIGUEIRÓ, C. G.; ANDRADE, B. G.; JACOVINE, L. A. G.; CARNEIRO, A. C. O. Mercado de produtos madeireiros certificados na indústria de painéis. **Revista da Madeira**, Viçosa, n. 140, p. 4-10, 2014.

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Panorama de mercado: painéis de madeira. BNDES Setorial, n. 32, p. 49-89, 2010.

CABRAL, C. P. T.; VITAL, B. R.; LUCIA, R. M. D.; PIMENTA, A. S.; SOARES, C. P. B.; CARVALHO, A. M. M. L. Propriedades de chapas tipo OSB, fabricadas com partículas acetiladas de madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus cloeziana* e *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, Viçosa, v.30, n.4, 2006.

CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R. Pinus e eucalipto para produção de painéis. **Revista da Madeira**, Curitiba, v.17, n.103, p.34-40, 2007.

CARVALHO^a, A. G.; LELIS, R. C. C.; NASCIMENTO, A. M. Avaliação de adesivos a base de tanino de *Pinus caribaea var. bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.24, n.2, p.479-489, 2014.

CARVALHO^b, A. G.; ZANUNCIO, A. J. V.; MENDES, R. F.; MORI, F. A.; SILVA, M. G.; MENDES, L. M. Adesivos táticos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. **Revista Árvore**, Viçosa, v.38, n.1, p.195-202, 2014.

CELULOSE ONLINE. A lignina da Suzano. 2016. Disponível em <<https://www.celuloseonline.com.br/lignina-da-suzano/>>. Acesso em 23 Set. 2018.

CHÁVEZ-SIFONTES, M.; DOMINE, M. E. *Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial*. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, La Serena, Chile, v. 4, n. 4, p. 15-46, 2013.

CHEN, S.; LIU, X.; FANG, L.; WELLWOOD, R. *Digital X-ray analysis of density distribution characteristics of wood-based panels*. **Wood Science and Technology**, v.44, n.1, p.85–93, 2010.

COLLARES, D. Aplicações para valorização da lignina. **Agroenergia em Revista**, Brasília, v. 4, n. 9, p. 62-72, 2015.

CUNHA, A. B.; LONGO, B. L.; RODRIGUES, A. A.; BREHMER, D. R. Produção de painéis de madeira aglomerada de *Eucalyptus benthamii*, *Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.42, n.102, p.259-267, 2014.

DERKACHEVA, O.; SUKHOV, D. *Investigation of lignins by FTIR spectroscopy*. **Macromol. Symp.**, Seggau, Áustria, v.265, p.61–68, 2008.

DONATE, P. M. Síntese ambientalmente correta a partir de biomassa. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.6, n.2, p.101-117, 2014.

EL-MANSOURI, N. E. *Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas*. 184p. Tese (Doutorado), *Universitat Rovira i Virgili, Escola Tècnica Superiora d'Enginyeria Química*, Tarragona, 2006.

—————^a, N. E.; YUAN, Q.; HUANG, F. *Study of chemical modification of alkaline lignin by the glyoxalation reaction*. **BioResources**, v. 6, n.4, p.4523-4536, 2011.

—————^b. *Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins*. **BioResources**, v. 6, n.3, p.2647-2662, 2011.

ELEOTÉRIO, J. R.; FILHO, M. T.; JÚNIOR, G. B. Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes massas específicas e teores de resina. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.10, n.2, p.75-90, 2000.

EPA – Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente. Disponível em <<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>>. Acesso em 04 Jun. 2017.

EPN - *Environmental Paper Network. The State of the Global Paper Industry 2018*. Disponível em <https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018_FullReport-Final-1.pdf>. Acesso em 24 Out. 2019.

FARINAS, C. S. A parede celular vegetal e as enzimas envolvidas na sua degradação. São Carlos: Embrapa Instrumentação. 2011.

FERREIRA, J. C. Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina Kraft e celulose nanocristalizada. 107p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, 2017.

FIBRIA. Novos negócios. 2016. Disponível em <<http://www.fibria.com.br/r2016/pt/novos-negocios.html>>. Acesso em 23 Set. 2018.

FOELKEL, C. E. B.^a O processo de impregnação dos cavacos de madeira de eucalipto pelo licor Kraft de cozimento. Grau Celsius, 2009. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15_ImpregnacaoCavacos.pdf>. Acesso em 13 Ago. 2018.

_____ ^b Individualização das Fibras da Madeira do Eucalipto para a Produção de Celulose Kraft. Grau Celsius, 2009. Disponível em <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf>. Acesso em 14 Set. 2018.

_____ ^c, E. *Tall-oil* - Um Valioso Subproduto das Fábricas de Celulose Kraft de Pinus. 2009. Disponível em <http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_19.html#quatorze>. Acesso em 08 Jul. 2019.

FOELKEL, E. Produção industrial de terebintina de Pinus. 2010. Disponível em <http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_24.html#quatorze>. Acesso em 08 Jul. 2019.

FREITAS, A., LENZ, D. M. Produção de painéis de madeira com resíduos de MDF e MDP da indústria moveleira e resina à base de tanino de Acácia Negra. **ENGEVISTA**, Rio de Janeiro, v.21, n.1, p.141-153, 2019.

GADHAVE, R. V.; MAHANWAR, P. A.; GADEKAR, P. T. *Starch-based adhesives for wood/wood composite bonding: Review*. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 7, p. 19-32, 2017.

GAMAGE, N.; SETUNGE, S. *Modelling of vertical density profile of particleboard, manufactured from hardwood sawmill residue*, **Wood Material Science & Engineering**, v.10, n.2, p.157-167, 2015.

GIUMMARELLA, N.; LINDGREN, C.; LINDSTRÖM, M. E.; HENRIKSSON, G. *Lignin Prepared by Ultrafiltration of Black Liquor: Investigation of Solubility, Viscosity, and Ash Content*. **BioResources**, v.11, n.2, p.3494-3510, 2016.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, J. T. S. Influência da composição da resina tanino-ureia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **Revista Árvore**, Viçosa, v.32, n.4, p.715-722, 2008.

GRUBERT, W. Utilização de partículas de bambu (*Phyllostachys edulis* e *Phyllostachys bambusoides*) como reforço em compósitos de madeira. 231p. Dissertação (Mestrado), Universidade do Estado de Santa Catarina, 2016.

HILLIG, E.; HASELEIN, C. R.; SANTINI, E. J. Estabilidade dimensional de chapas aglomeradas estruturais (*flakeboards*) fabricadas com madeiras de *Pinus*, eucalipto e acácia-negra. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n.65, p.80-94, 2004.

HSE, C.Y.; XIA, Z. Y.; TOMITA, B. *Effects of reaction pH on properties and performance of urea-formaldehyde resins*. **Holzforschung**, Berlin, v.48, n.6, 1994.

IBÁ^a – Indústria Brasileira de Árvores. Disponível em <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>>. Acesso em 28 Abr. 2019.

_____b – Disponível em <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>>. Acesso em 24 Out. 2019.

_____. Disponível em <<http://iba.org/pt/biblioteca-iba/historico-do-desempenho-do-setor>>. Acesso em 04 Set. 2018.

IWAKIRI, S. A influência de variáveis de processamento sobre propriedades de chapas de partículas de diferentes espécies de Pinus. 1989. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1989.

IWAKIRI, S. Painéis de madeira reconstituída. 2.ed. Curitiba: FUPEF, 2005. 254p.

IWAKIRI, S.; CAPRARA, A. C.; SAKS, D. C. O.; GUI SANTES, F. P.; FRANZONI, J. A.; KRAMBECK, L. B. P.; RIGATTO, P. A. Produção de painéis de madeira aglomerada de alta densificação com diferentes tipos de resinas. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 68, p.39-43, 2005.

IWAKIRI, S.; SHIMIZU, J.; SILVA, J. C.; DEL MENEZZI, C. H. S.; PUEHRINGHER, C. A.; VENSON, I.; LARROCA, C. Produção de painéis de madeira aglomerada de *Grevillea robusta* A. Cunn. ex R. Br. **Revista Árvore**, Viçosa, v.28, n.6, 2004.

IWAKIRI, S.; SILVA, J. R. M.; MATOSKI, S. L. S.; LEONHADT, G.; CARON, J. Produção de chapas de madeira aglomerada. **Revista da Madeira**, n.99, 2006.

KALAMI, S.; AREFMANESH, M.; MASTER, E.; NEJAD, M. *Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin*. **Journal of Applied Polymer Science**, v.134, n.30, 2017.

KELLY, M.W. *Critical literature review of relationships between processing parameters and physical properties of particleboard*. USDA For. Ser. Gen. Tech. Rep. FPL, Madison, USA. 66 p. 1977.

KIM, S.; LEE, Y.-K.; KIM, H.-J.; LEE, H. H. *Physico-mechanical properties of particleboards bonded with pine and wattle tannin-based adhesives*. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.17, n14, p.1863–1875, 2003.

KLABIN. Etapas de Produção da Unidade Puma. Disponível em <<https://www.klabin.com.br/pt/negocios-produtos/celulose/etapas-de-producao-da-unidade-puma/>>. Acesso em 14 Set. 2018.

LAHR, F. A. R.; CHRISTOFORO, A. L. Painéis de partículas de madeira e de materiais lignocelulósicos. São Carlos: EESC/USP, 339p., 2013.

LIGNOWORKS - Western University Institute for Chemicals and Fuels From Alternative Resources. What is Lignin? Ontario, Inglaterra, 2016. Disponível em <<http://www.icfar.ca/lignoworks/content/what-lignin.html>>. Acesso em 23 Set. 2018.

LIN, S.Y. Commercial spent pulping liquors. In: Lin, S.Y.; Dence, C.W. *Methods in Lignin Chemistry*. SpringerVerlag, Berlin, p. 75–80, 1992.

LOBÃO, M. S.; GOMES, A. Qualidade da adesão de madeira de eucalipto em corpos-de-prova colados em dois diferentes planos e densidades. Nota técnica. **Revista Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 194-200, 2006.

LOPES, M., GARCIA, A. Controle da qualidade na colagem de painéis de madeira. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 89, 2005.

MACEDO, A. R. P., ROQUE, C. A. L., ABIPA. Diversidade de produção amplia usos no setor. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 95, 2006.

MACIEL, A. S.; VITAL, B. R.; DELLA LÚCIA, R. M.; PIMENTA, A. S. Painéis de partículas aglomeradas de madeira de *Pinus elliottii* Engelm., poliestireno (PS) e polietileno tereftalato (PET). **Revista Árvore**, Viçosa, v.28, n.2, p.257-266, 2004.

MAGALHÃES, M. A.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; SILVA, C. M. S.; FIALHO, L. F.; FIGUEIRÓ, C. G.; FERREIRA, J. C. Adição de lignina *Kraft* à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v.10, n.2, p.142-149, 2019.

MALONEY, T. M. Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing. San Francisco: M. Freeman, 1993. 689 p.

MALUTAN, T.; NICU, R.; POPA, V. I. Contribution to the study of hydroxymetylation reaction of alkali lignin. **Bioresources**, v.3, n.1, p.13-20, 2008.

MARTINS, E. H.; JUNIOR, J. B. G.; PROTÁSIO, T. D. P.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Painéis aglomerados convencionais produzidos com madeira de *Cecropia pachystachya*. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.10, n.19, 2014.

MATTOS, R. L. G.; GONÇALVES, R. M.; CHAGAS, F. B. Painéis de madeira no Brasil: Panorama e perspectivas. Biblioteca digital BNDES, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 27, p. 121-156, 2008.

MELO, J. R.; MEDEIROS, J. F.; MARQUES, R. G.; ANDRADE, A. A. Estudo das características do licor negro. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, Ponta Grossa, v.3, n.1, p.1-11, 2011.

MELO, R. R. Estabilidade dimensional de compostos de madeira. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v.4, n.2, p.152-175, 2013.

MELO, R. R.; DEL MENEZZI, C. H. S. Influência da massa específica nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados. **Silva Lusitana**, Lisboa, v.18, n.1, p.59-73, 2010.

MELO, R. R.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; STANGERLIN, D. M.; MULLER, M. T.; DEL MENEZZI, C. H. S. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. **FLORESTA**, Curitiba, v. 40, n. 3, p. 497-506, 2010.

MELO, R. R.; STANGERLIN, D. M.; SANTANA, R. R. C.; PEDROSA, T. D. *Physical and mechanical properties of particleboard manufactured from wood, bamboo and rice husk*. **Materials Research**, São Carlos, v.17, n.3, p.682-686, 2014.

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; JÚNIOR, J. B. G.; SANTOS, R. C.; CÉSAR, A. A. S. Efeito da associação de bagaço de cana, do tipo e do teor de adesivo na produção de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 1, p. 161-170, 2012.

MENDOZA, Z. M. S. H.; BORGES, P. H. M.; RIBEIRO, A. S.; FERNANDES, F. B. Aspectos gerais sobre adesivos para madeira. **Revista Multitemas**, Campo Grande, v.22, n.51, p.49-68, 2017.

MILJKOVIĆ, J.; POPOVIĆ, M.; MOMČILOVIĆ, M. Đ.; GRMUŠA, I. G. *Edge screw withdrawal resistance in conventional particleboard and OSB – influence of particles type*. ГЛАСНИК ШУМАРСКОГ ФАКУЛТЕТА, БЕОГРАД – Faculdade Florestal, Belgrado, v.6, n.95, p.109-117, 2007.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Árvore**, Viçosa, v. 29, n.3, p.461-470, 2005.

MOSLEMI, A. A. *Particleboard: materials*. London: Southern Illinois University, 1974. v. 1, 244 p.

NEGRÃO, D. R.; SAIN, M.; LEÃO, A. L.; SAMENI, J.; JENG, R.; DE JESUS, J. P. F.; MONTEIRO, R. T. R. *Fragmentation of Lignin from Organosolv Black Liquor by White Rot Fungi*. **BioResources**, v.10, n.1, p.1553-1573, 2015.

ONUORAH, E.O. *The effects of some manufacturing variables on the properties of particleboard*. **Nigerian Journal of Technology**, v.20, n.1, 2011.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, Campinas, vol. 20, n. 2, p. 186-190, 1997.

PIZZI, A. *Urea-Formaldehyde Adhesives*. In: *Handbook of adhesive technology. Second edition, revised and expanded*. In: Pizzi, A.; Mittal, K. L. Marcel Dekker, New York, 2003.

POPOVIĆ, M.; BUDINSKI-SIMENDIĆ, J.; JOVIČIĆ, M.; MURSICS, J.; ĐIPOROVIĆ-MOMČILOVIĆ, M.; PAVLIČEVIĆ, J.; RISTIĆ, I. *Curing kinetics of two commercial urea-formaldehyde adhesives studied by isoconversional method*. **Hemijaska industrija**, Serbia, v. 65, n. 6, p. 717-726, 2011.

ROSA, T. S.; HILLIG, É. Utilização de lignosulfonato de amônio na produção de painéis aglomerados. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, Pelotas, v.5, n.2, p.93-102, 2014.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SALVADOR, R.; OLIVEIRA, L. X.; FRANCISCO, A. C.; PIEKARSKI, C. M. *Proposals for environmental improvement over the wooden panels productive process under a Brazilian condition, focusing on the impacts for the human toxicity category*. **Brazilian Journal of Operations & Production Management**, Niterói, v. 13, n. 1, p. 100-109, 2016.

SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: como se fabrica? **Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 14, p. 3-7, 2001.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SEMPLE, K. E.; SMITH, G. D. *Prediction of internal bond strength in particleboard from screw withdrawal resistance models*. **Wood and Fiber Science**, v.38, n.2, p.256 – 267, 2006.

SILVA, B. C.; VIEIRA, M. C.; OLIVEIRA, G. L.; GONÇALVES, F. G.; RODRIGUES, N. D.; LELIS, R. C. C.; IWAKIRI, S. Qualidade de compensados fabricados com adesivos à base de tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 4, p. 511-519, 2012.

SILVA, G. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; MORI, F. A.; SANTOS, I. F.; PÁDUA, F. A. Efeito de algumas variáveis de processamento nas propriedades físicas de painéis de madeira de partículas alongadas. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.16, n.1, p.51-60, 2006.

SILVA, G. C.; LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, G. L.; SILVA, B. C.; LOSSANO, W. C. S.; ABREU, H. S. Propriedades de adesivo aplicado em painéis a partir da substituição por lignossulfonato do processo sulfito. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.29, n.1, 2019.

SILVA, J. A. G. Diretrizes para a vigilância do câncer relacionado ao trabalho / Instituto Nacional de Câncer. Rio de Janeiro: Inca, 2012. 187 p.

SILVA, M. A.; SANTOS, P. V.; SILVA, G. C.; LELIS, R. C. C.; NASCIMENTO, A. M.; BRITO, E. O. Utilização de lignossulfonato e adesivo Fenol-Formaldeído na produção de painéis aglomerados. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 45, n. 115, p. 423-433, 2017.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Campinas, v.32, n.3, p. 661-671, 2009.

SIQUEIRA K.P. Variabilidade da massa específica de *Pinus taeda* L. em diferentes classes de sítio [Dissertação]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2004.

SORATTO, D. N.; CUNHA, A. B.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; COSTA, F. R. Efeitos da adição de cavaco com casca na qualidade de painéis MDP produzidos com *Eucalyptus* sp. **Ciência da Madeira (Braz. J. Wood Sci.)**, Pelotas, v. 04, n. 01, p. 46-59, 2013.

SOUZA, E. R. N.; ESCOBAR, C. G.; NUNES, L. C.; NOVAES, D. S.; KREFTA, S. C.; DUARTE, P. G. S.; PEREIRA, F. Influência do tratamento térmico no pH e capacidade tampão das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. In: Anais do Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, 2017, 2017. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2018. Disponível em: <<https://proceedings.science/cbctem/papers/influencia-do-tratamento-termico-no-ph-e-capacidade-tampao-das-madeiras-de-eucalyptus-spp.-e-pinus-spp.-?lang=pt-br#>>. Acesso em: 22 jul. 2019.

SOUZA, J. T.; MENEZES, W. M.; HASELEIN, C. R.; BALDIN, T.; AZAMBUJA, R. R.; MORAIS, W. W. C. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis de casca de arroz e adesivo tanino-formaldeído. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.27, n.3, p.1003-1015, 2017.

SOUZA, S. E.; SANSIGOLO, C. A.; FURTADO, E. L.; JUNIOR, W. C. J.; OLIVEIRA, R. R. Influência do cancro basal em *Eucalyptus grandis* nas propriedades da madeira e polpação kraft. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 88, p. 547-557, 2010.

SPIRIDON^a, I. *Biological and pharmaceutical applications of lignin and its derivatives: A mini-review*. **Cellulose Chemistry and Technology**, Estocolmo, Suécia, v. 52, n. 7-8, p. 543-550, 2018.

_____^b, I. *Lignin and its derivatives: A mini-review*. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 52, n. 7-8, p. 543-550, 2018.

SURDI, P. G.; BORTOLETTO, G. J.; CASTRO, V. R.; MENDES, R. F.; ALMEIDA, N. F.; FILHO, M. T. Relação entre perfil de densidade e ligação interna de painéis OSB de *Pinus* spp. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 3, p. 349-357, 2014.

SUZANO Papel e Celulose S.A, 2016. Disponível em <<http://www.suzano.com.br/negocios-e-produtos/lignina/>>. Acesso em 23 Set. 2018.

TEJADO, A.; PENÃ, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. *Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis*. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655–1663, 2007.

TINTI, V. P. Efeitos da temperatura e adesivos na qualidade de painéis aglomerados produzidos com resíduos de madeira de eucalipto. 78p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Espírito Santo, 2015.

TOMANI, P. *The LignoBoost process*. **Cellulose Chemistry and Technology**, Estocolmo, Suécia, v. 44, n. 1-3, p. 53-58, 2010.

TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; ROMANHOLO FERREIRA, L. F.; RIBEIRO-GRANJA, A. C.; HARDER, M. N. C. Aproveitamento sustentável dos subprodutos da madeira e das folhas para extração de óleos essenciais. **Bioenergia em revista: diálogos**, Piracicaba, v. 4, n. 1, p. 10-22, 2014.

TOSTES, A. S.; LELIS, R. C. C.; PEREIRA, K. R. M.; BRITO, E. O. Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivo ureia formaldeído (UF) modificado com tanino da casca de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p. 14 - 19, 2004.

TRIANOSKI, R. Avaliação do potencial de espécies florestais alternativas, de rápido crescimento, para produção de painéis de madeira aglomerada. 260 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2010.

TRIANOSKI, R.; IWAKIRI, S.; MATOS, J. L. M.; CHIES, D. 2013. Utilização da madeira de *Cryptomeria japonica* para produção de painéis aglomerados. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 97, p. 57-64, 2013.

UNGUREANU, E.; UNGUREANU, O.; CĂPRARU, A.-M.; POPA, V. I. *Chemical modification and characterization of straw lignin*. **Cellulose chemistry and technology**, v. 43, n. 7-8, p. 263-269, 2009.

VALLE, A. C. M. Influência da adição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) nas propriedades físico-mecânicas de painéis MDP. 51p. Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2018.

VALMET, 2019. Disponível em <<https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/lignoboost-process/>>. Acesso em 19 Mar. 2019.

VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. Panorama de mercado: painéis de madeira. Biblioteca digital BNDES, BNDES Setorial 40, p. 323-384, 2014.

VITAL, B. R.; ANDRADE, P. I. L.; CARNEIRO, A. C. O.; CABRAL, C. P. T.; CARVALHO, A. M. M. Estabilidade dimensional e resistência à tração perpendicular de painéis fabricados com partículas termoretificadas oriundas de embalagens de *Pinus* sp. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 5, p. 951-959, 2014.

WEBER, C. Estudo sobre viabilidade de uso de resíduos de compensados, MDF e MDP para produção de painéis aglomerados. 2011. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

XING, C.; ZHANG, S.Y.; DENG, James. *Effect of wood acidity and catalyst on UF resin gel time*. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 408–412, 2004.

YOU, T.; XU, F. *Applications of molecular spectroscopic methods to elucidation of lignin structure*. In: Stauffer MT, editor. *Applications of molecular spectroscopy to current research in the chemical and biological science*. **InTech**: New York, p. 235–260, 2016.

ZHOU, X.-F. Structural characterization of *Kraft* lignin for its green utilization. **Wood Research**, v. 59, n. 4, p. 583-592, 2014.

WONG, E.-D.; ZHANG, M.; WANG, Q.; KAWAI, S. *Formation of the density profile and its effects on the properties of particleboard*. **Wood Science and Technology**, v. 33, n. 4, p. 327–340, 1999.

WU, Q. *In-plane dimensional stability of oriented strand panel: effect of processing variables*. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 31, n. 1, p. 28 – 40, 1999.