

LARISSA CARVALHO SANTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS LIGNINA-FENOL-FORMALDEÍDO PARA MADEIRA E DERIVADOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

S237s
2016 Santos, Larissa Carvalho, 1989-
Síntese e caracterização de adesivos
lignina-fenol-formaldeído para madeira e derivados / Larissa
Carvalho Santos. – Viçosa, MG, 2016.
x, 43f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.40-43.

1. Madeira - Produtos. 2. Adesivos. 3. Lignina. 4. Fenóis.
5. Formaldeído. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 22 ed. 634.98

LARISSA CARVALHO SANTOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS LIGNINA-FENOL-FORMALDEÍDO PARA MADEIRA E DERIVADOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 24 de fevereiro de 2016.



Marcela Freitas Andrade



Juliana Jerásio Bianche



Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)



Benedito Rocha Vital
(Coorientador)



Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida, de aprendizado e de evolução.

Aos meus pais, Sebastião e Juliana, pelo amor e educação, e por serem minha segurança, sempre.

Aos meus avós (*in memoriam*) pelas melhores lembranças.

À minha família, por acreditarem em mim e me incentivarem.

A todos os meus amigos que alegam a vida e a deixam mais leve.

Ao Centro Educacional BELDANI e ao Centro Municipal de Educação Nossa Senhora do Rosário, pela instrução básica.

Aos meus orientadores Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital, pelos ensinamentos durante o mestrado e pelos exemplos de professores e profissionais que são.

Ao professor Jorge Colodette pela oportunidade de participar do Projeto Lignina.

À Marcela Freitas Andrade e Juliana Ceccato Ferreira, pelo auxílio em todo trabalho.

À Juliana Jerásio Bianche, pelas contribuições.

À Laíssa Ferreira de Carvalho, pelo auxílio.

A todos os amigos e funcionários do LAPEM e LPM/UFV pela companhia, solicitude e divertimento na rotina de trabalho, especialmente à Fabiana, Mateus, Miguel, Éder, Welliton, Chico Bezerra e Zé Maria, pela ajuda indispensável.

Ao Osvaldo Ladeira de Freitas, por me apresentar o LAPEM quando ainda era caloura, e por estar sempre disposto a ajudar.

Ao LCP/UFV pelo apoio.

À UFLA, em especial à Isabel, à Maria Fernanda e ao professor Fábio Akira por toda a cooperação.

Às empresas Duratex S/A e Fibria pela oportunidade do Projeto e pela concessão de recursos e materiais.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal pela oportunidade de cursar o mestrado.

E a todos que contribuíram para essa realização.

BIOGRAFIA

Larissa Carvalho Santos nasceu em 26 de fevereiro de 1989, na cidade de João Monlevade, Minas Gerais.

Cursou o ensino fundamental no Centro Educacional BELDANI, e o ensino médio no Centro Municipal de Educação Nossa Senhora do Rosário, em Barão de Cocais.

Em março de 2008, iniciou o curso de graduação em Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em setembro de 2013.

Em março de 2014 iniciou o curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Mercado Brasileiro de Celulose	4
3.2. Processo Kraft	5
3.2.1. Licor negro	6
3.2.2. Recuperação do licor negro	7
3.3. Processo LignoBoost	7
3.4. Lignina Kraft	10
3.4.1. Utilização da lignina Kraft em adesivos para madeira.....	11
3.5. Adesivos para Madeira.....	13
3.5.1. Adesivo fenol-formaldeído.....	13
3.5.2. Propriedades dos adesivos	14
3.5.2.1. Viscosidade	14
3.5.2.2. pH.....	14
3.5.2.3. Teor de sólidos	15
3.5.2.4. Tempo de gelatinização.....	15
3.5.3. Resistência mecânica de juntas coladas.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1. Materiais.....	17
4.2. Métodos	17
4.2.1. Propriedades da lignina Kraft.....	18
4.2.2. Fenolação da lignina Kraft	18
4.2.3. Caracterização das ligninas fenoladas	19
4.2.3.1. Viscosidade	19
4.2.3.2. pH.....	19
4.2.3.3. Teor de sólidos	19
4.2.4. Síntese do adesivo fenol-formaldeído (testemunha).....	20

4.2.5. Síntese dos Adesivos lignina-fenol-formaldeído.....	20
4.2.6. Caracterização dos adesivos	20
4.2.6.1. Viscosidade	21
4.2.6.2. pH.....	21
4.2.6.3. Teor de sólidos	21
4.2.6.4. Tempo de gelatinização.....	21
4.2.7. Resistência ao cisalhamento na linha de cola e falha na madeira	21
4.2.7.1. Resistência à força de cisalhamento	22
4.2.7.2. Falha na madeira	22
4.2.8. Produção dos painéis MDP	23
4.2.9. Propriedades Físicas e Mecânicas dos Painéis	24
4.3. Delineamento Experimental	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1. Caracterização da Lignina Kraft	26
5.2. Propriedades da Lignina Fenolada	27
5.2.1. Viscosidade	28
5.2.2. pH	28
5.2.3. Teor de sólidos.....	28
5.3. Propriedades dos Adesivos Fenólicos	28
5.3.1. Viscosidade	29
5.3.2. pH	30
5.3.3. Teor de sólidos.....	30
5.3.4. Tempo de gelatinização	31
5.4. Resistência ao Cisalhamento na Linha de Cola e Falha na Madeira.....	31
5.4.1. Resistência à força de cisalhamento.....	31
5.4.2. Falha na Madeira	33
5.5. Propriedades Físicas dos Painéis.....	33
5.5.1. Umidade de equilíbrio higroscópico (UEH)	34
5.5.2. Densidade aparente	34
5.5.3. Absorção de água e inchamento em espessura	34
5.6. Propriedades Mecânicas dos Painéis.....	35
5.6.1. Tração perpendicular	35
5.6.2. Flexão estática (MOR e MOE)	36
5.6.3. Arrancamento de parafuso	36
5.6.4. Dureza janka.....	37

6. CONCLUSÕES.....	38
7. RECOMENDAÇÕES	39
REFERÊNCIAS.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado do processo de polpação Kraft.....	5
Figura 2: O processo LignoBoost.	8
Figura 3: Etapas do processo de precipitação da lignina	9
Figura 4: Representação esquemática da planta piloto LignoBoost.	10
Figura 5: Esquema da lignina e lignina-fenol-formaldeído após sua síntese.....	12
Figura 6: Fluxograma das etapas da pesquisa.	17
Figura 7: Representação do corpo de prova utilizado para o teste mecânico de cisalhamento.....	22
Figura 8: A) máquina pneumática de ensaio de cisalhamento; B) encolador rotativo; C) disposição das partículas no painel MDP; e D) prensa hidráulica.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fenolações realizadas a diferentes proporções de lignina e fenol.....	19
Tabela 2: Adesivos lignina-fenol-formaldeído sintetizados	20
Tabela 3: Propriedades da lignina Kraft utilizada para síntese dos adesivos.....	26
Tabela 4: Propriedades das ligninas fenoladas.....	27
Tabela 5: Valores médios das propriedades dos adesivos fenólicos.....	28
Tabela 6: Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola em função dos tratamentos	31
Tabela 7: Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola em função da condição do ensaio	31
Tabela 8: Valores médios de falha na madeira em função dos tratamentos	33
Tabela 9: Propriedades físicas dos painéis MDP em função dos tratamentos	33
Tabela 10: Propriedades mecânicas dos painéis produzidos.....	35

RESUMO

SANTOS, Larissa Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016. **Síntese e caracterização de adesivos lignina-fenol-formaldeído para madeira e derivados.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital.

Objetivou-se incluir lignina Kraft na síntese de adesivos fenólicos e avaliar seu efeito sobre as propriedades dos mesmos. A lignina foi fenolada a 15, 30, 45 e 60%, e utilizada para produção de resóis pela substituição do fenol, produzindo-se quatro adesivos lignina-fenol-formaldeído, além da testemunha, sem substituição. Caracterizaram-se os adesivos realizou-se a colagem da madeira para avaliação da resistência na linha de cola, nas condições seca e úmida. Produziram-se MDPs com madeira de *Eucalyptus* sp. a partir dos tratamentos testemunha e adesivo 3, que mais se assemelhou àquele. Avaliaram-se a UEH, densidade aparente, inchamento e absorção de água após imersão por 2h e 24h, tração perpendicular, MOR e MOE, arrancamento de parafuso e dureza Janka dos painéis, e os resultados foram comparados às normas NBR e ANSI. Verificou-se que a lignina apresentou baixos teores de umidade, carboidratos, cinzas e minerais, e alto percentual de lignina total. Observou-se aumento na viscosidade dos adesivos conforme elevou-se a quantidade de lignina presente. Foram observadas diferenças estatísticas entre o pH dos adesivos, que também foram associadas à adição de lignina, mas em uma relação inversa. O tempo de gelatinização também variou estatisticamente entre os tratamentos, sem relação com o teor de lignina presente; todos os adesivos sintetizados com substituição do fenol apresentaram tempo de gelatinização inferior à testemunha. Todos os tratamentos apresentaram diferenças estatísticas quanto ao teor de sólidos, sendo o maior valor encontrado para o adesivo testemunha. A presença da lignina nos adesivos não prejudicou suas propriedades de adesão e de resistência mecânica, já que a maioria dos adesivos apresentou valores de resistência ao cisalhamento estatisticamente iguais à testemunha. O adesivo 3 foi o que mais se assemelhou ou superou a testemunha. Os valores médios obtidos para UEH, densidade aparente e dureza Janka dos MDPs atenderam às normas, mas somente o tratamento 3 foi satisfatório no teste de arrancamento de parafuso. Painéis confeccionados com o adesivo lignina-fenol-formaldeído incharam menos em relação aos demais. Concluiu-se que a adição de lignina Kraft nos adesivos fenólicos não causou prejuízo às propriedades dos painéis, e lhes conferiu maior resistência à água.

ABSTRACT

SANTOS, Larissa Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2016. **Synthesis and characterization of lignin-phenol-formaldehyde adhesives for wood and derivatives.** Advisor: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-Advisors: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro and Benedito Rocha.

The objective was to include Kraft lignin in the synthesis of phenolic adhesives and to evaluate their effect on the properties of the same. The lignin was phenolated at 15, 30, 45 and 60%, and used for the production of resoles by the substitution of phenol, producing four lignin-phenol-formaldehyde adhesives, besides the control, without substitution. The adhesives were characterized by bonding the wood to evaluate the resistance in the glue line, under dry and wet conditions. MDPs were produced with Eucalyptus sp. From the control and adhesive treatments 3, which most resembled that one. The UEH, apparent density, swelling and water absorption after 2h and 24h immersion, perpendicular traction, MOR and MOE, screw pulling and Janka hardness of the panels were evaluated, and the results were compared to NBR and ANSI standards. It was verified that the lignin had low levels of humidity, carbohydrates, ashes and minerals, and high percentage of total lignin. An increase in the viscosity of the adhesives was observed as the amount of lignin present was increased. Statistical differences were observed between the pH of the adhesives, which were also associated with the addition of lignin, but in an inverse relationship. The gelatinization time also varied statistically among the treatments, unrelated to the lignin content present; All adhesives synthesized with phenol substitution showed gelatinization time lower than the control. All treatments presented statistical differences regarding solids content, being the highest value found for the control adhesive. The presence of lignin in the adhesives did not impair its adhesion and mechanical strength properties, since most of the adhesives presented values of shear strength statistically equal to the control. Adhesive 3 was the one that most resembled or surpassed the control. The mean values obtained for UEH, apparent density and Janka hardness of the MDPs met the standards, but only treatment 3 was satisfactory in the screw tear test. Panels made with the lignin-phenol-formaldehyde adhesive swelled less in relation to the others. It was concluded that the addition of Kraft lignin in the phenolic adhesives did not cause damage to the properties of the panels, and gave them greater resistance to water.

1. INTRODUÇÃO

A produção de celulose vem crescendo de forma ininterrupta nos últimos anos, e os relatórios da Indústria Brasileira de Florestas mostram um aumento de 9% entre 2013 e 2014 e de 4% entre 2014 e 2015. De acordo com essa mesma fonte, a produção praticamente dobrou na última década. Logo, o crescimento das indústrias e consequente aumento na produção de celulose ocasionam, também, um aumento do volume de licor negro gerado no processo, que é considerado um subproduto do processo de polpação da madeira (DIAS, 2014).

A recuperação desse licor nas indústrias de celulose é um processo oneroso, devido ao alto preço da caldeira de recuperação (KOUISNI et al., 2011). Como a quantidade de celulose produzida vem crescendo e a instalação da caldeira de recuperação é muito cara, tem-se buscado alternativas para utilização do licor negro em outras finalidades. Luong et al. (2011), afirmam que o principal aproveitamento do licor negro ainda é como fonte de energia através da queima, existindo, porém, uma forte tendência em dar à lignina, presente neste licor negro, um aproveitamento mais nobre. Silva (2010) afirma que grandes esforços têm sido realizados para que sejam incorporadas nas fábricas de celulose operações de biorrefinarias para produção simultânea de celulose e outros produtos, dentre os quais, a extração de lignina do licor negro, através do processo LignoBoost.

Foelkel (2009) afirma que existem inúmeras possibilidades para o uso da lignina proveniente do licor negro Kraft, como dispersante, aditivos de concreto, produção de surfactantes, coque metalúrgico, liberação controlada de herbicidas, quelação de metais, briquetes e em adesivos para madeira. Os adesivos são exigidos em muitos processamentos industriais da madeira, na produção de compensados, *medium density particleboard* (MDP), *medium density fiberboard* (MDF), *high density fiberboard* (HDF), *oriented strand board* (OSB), etc., e a resina fenol-formaldeído é uma das mais utilizadas. Os adesivos fenólicos são sintéticos, de origem não renovável (PIZZI e MITTAL, 1994), e sua disponibilidade está atrelada à disponibilidade e custo de petróleo. Somado a isso, os adesivos correspondem à maior parte dos custos de produção dos painéis, o que justifica o interesse em pesquisas que busquem substituir os tradicionais adesivos comerciais por outros mais eficientes, ambiental e economicamente (SANTOS et al., 2015).

A lignina possui um grande potencial como substituto do fenol (ALONSO et al., 2004). Mankar et al. (2012) acreditam que os adesivos à base de lignina poderão ser considerados eficazes se forem produzidos à menores custos, com equipamentos

convencionais, reagirem nas mesmas condições de processamento e atenderem a força de ligação exigida. Perez et al., (2009) afirmam que a lignina pode ser utilizada como substituto do fenol em resinas fenólicas, já que em sua estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico, que podem reagir com o formaldeído. Pizzi e Mittal (2003) afirmam que considerando a estrutura polifenólica da lignina na madeira, o adesivo à base desta mostra-se bastante promissor, porém, destacam que uma das grandes dificuldades na utilização da lignina Kraft para produção de adesivos para madeira é sua baixa reatividade com o formaldeído, já que ela não é estruturalmente equivalente ao fenol, e seus constituintes são drasticamente fragmentados ao serem extraídos da madeira, gerando estruturas que, ao serem empregadas na elaboração de adesivos, necessitam de agentes externos que sejam capazes de promover ligações entre as suas unidades, transformando-as em resinas insolúveis (NIMZ, 1983, citado por SANTOS, 2015).

Felizmente, existem algumas alternativas para aumentar a reatividade da lignina, as chamadas reações de modificação, a exemplo da sulfonação, hidroximetilação, alocooxilação, acrilação e fenolação, que são processos que preparam as ligninas para incorporação em vários tipos de resinas termofixas (GLASSER, 1989, citado por DIAS, 2014). Çetin e Ozmen (2002) explicam que o processo conhecido como fenolação aumenta o número de sítios ativos na lignina de tal modo que ela pode ser utilizada nas formulações de adesivos para madeira com resultados superiores quando comparada com a adição de lignina não modificada. Comparativamente às outras reações de modificações citadas, a fenolação é o processo de mais simples e rápida execução, além de apresentar relativamente baixo custo, sendo a alternativa ideal para pesquisas iniciais em adesivos à base de lignina Kraft.

Considerando-se a abrangência de possibilidades de usos da lignina obtida do licor negro Kraft e também os obstáculos que precisam ser vencidos para tal, torna-se necessário um estudo que avalie a viabilidade do uso da lignina Kraft, a eficácia das reações de modificação e a qualidade dos adesivos produzidos a partir desta.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar e caracterizar adesivos lignina-fenol-formaldeído para colagem de madeira sólida e painéis MDP.

2.1. Objetivos Específicos

- Caracterizar a lignina Kraft extraída do licor negro Kraft a partir do processo LignoBoost;
- Aumentar a reatividade da lignina Kraft, a partir da técnica de fenolação em diferentes proporções em massa;
- Caracterizar as ligninas fenoladas produzidas;
- Sintetizar adesivos lignina-fenol-formaldeído a partir das ligninas fenoladas;
- Caracterizar os adesivos sintetizados;
- Avaliar a resistência ao cisalhamento na linha de cola e o percentual de falha na madeira de juntas coladas de *Eucalyptus* sp. com os adesivos formulados;
- Produzir painéis de madeira reconstituída tipo MDP, de *Eucalyptus* sp., utilizando adesivo lignina-fenol-formaldeído como agente aglutinante;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDP produzidos;
- Comparar os resultados obtidos para os painéis MDP com as respectivas normas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Mercado Brasileiro de Celulose

O mercado mundial de celulose passou por mudanças significativas nas últimas décadas, principalmente em relação à localização de seus polos produtivos, vista a sua migração dos países desenvolvidos para os emergentes.

O Brasil se destacou como um dos países que mais expandiu a produção nos últimos 30 anos, tendo ocupado, em 2012, as primeiras posições de volume produzido e exportado. O conhecimento adquirido na produção de celulose de fibra curta a partir do eucalipto, aliado à disponibilidade de terras, às favoráveis condições ambientais do país e ao baixo custo da mão de obra são apontados como importantes determinantes dessa expansão (SPEROTTO, 2014). Dados da FAO (2012) mostram que o Brasil ocupou, no seguimento de pasta celulósica, a terceira posição em volume produzido e a segunda em volume exportado, e, no segmento de pasta branqueada Kraft, ficou em segundo lugar em volume produzido e em primeiro em volume exportado. A expectativa é que, até 2020, a capacidade produtiva do setor no país chegue a 19 milhões de toneladas/ano.

A indústria de celulose surgiu no Brasil na década de 40, impulsionada pela indústria de papel. Antes disso, a maior parte da celulose era importada, e a atividade florestal era desvinculada da produção de papel (HILGEMBERG E BACHA, 2001). O setor fortaleceu-se a partir do Plano de Metas, graças a ações direcionadas à elevação da produção (SOTO, 1992), e em 1960, 70% da celulose utilizada no país já provinha de produção nacional (HILGEMBERG E BACHA, 2001). Nos anos 70 as grandes empresas iniciaram seus projetos de expansão, o que lhes permitiu formar excedentes para iniciar a exportação na década de 80 (MENDONÇA, 2003). Com a produção consolidada, as empresas de celulose buscaram, então, fortalecer sua posição econômico-financeira-administrativa, implementando modificações nas estruturas organizacional e gerencial (MENDONÇA, 2003). A década de 90 foi, ao menos no início, difícil para o setor, devido aos impactos da globalização e da reestruturação produtiva, somadas à queda nos preços internacionais e redução das taxas de lucro. Mas, a partir de 1999, voltou a crescer, com a retomada dos preços da celulose e dos diversos tipos de papéis (MENDONÇA, 2003). Desde então o Brasil esteve entre os cinco principais exportadores mundiais de pasta de celulose branqueada Kraft (SPEROTTO, 2014).

3.2. Processo Kraft

O processo de polpação Kraft é o mais utilizado para a produção de polpa celulósica no Brasil e no mundo, sendo que mais de 95% da polpa nacional é obtida por esse processo (GOMES, 2009), cujas principais vantagens são a fácil deslignificação das fibras e branqueamento da celulose (BUSNARDO, 1981).

Silva (1997) caracteriza o processo de polpação Kraft como um mosaico de fenômenos físicos e químicos, com o objetivo de dissolver a lignina presente na lamela média e individualizar as fibras da madeira. No processo Kraft os cavacos de madeira alimentam o digestor, onde são aquecidos junto ao licor de cozimento até a temperatura de 175 °C. Ao fim do cozimento obtém-se a pasta de celulose impregnada de licor residual, denominado licor negro, que contém uma variedade de compostos orgânicos dissolvidos, obtidos da madeira, e quantidades de sódio e enxofre provenientes do licor de cozimento. A mistura de licor negro e pasta celulósica é descarregada em um tanque, onde passa pela etapa de lavagem da polpa, e posteriormente entra em um sistema de filtros à vácuo, onde ocorre a separação da pasta e do licor. Esse licor residual é denominado licor negro fraco, e parte dele alimenta o tanque de descarga do digestor, e o restante segue para a recuperação (DIAS, 2014).

As espécies químicas envolvidas na deslignificação da madeira são os íons hidroxila OH^- , sulfeto (S^{2-}) e bissulfeto (HS^-), que também podem ser regenerados na caldeira de recuperação. Os íons sulfeto e bissulfeto, altamente nucleofílicos, reagem exclusivamente com a lignina através da quebra de ligações α -aril e β -aril éter, formando fenolatos solúveis no licor de cozimento (SJOSTROM, 1992). Na Figura 1 pode-se observar a cadeia produtiva da celulose na indústria Kraft.

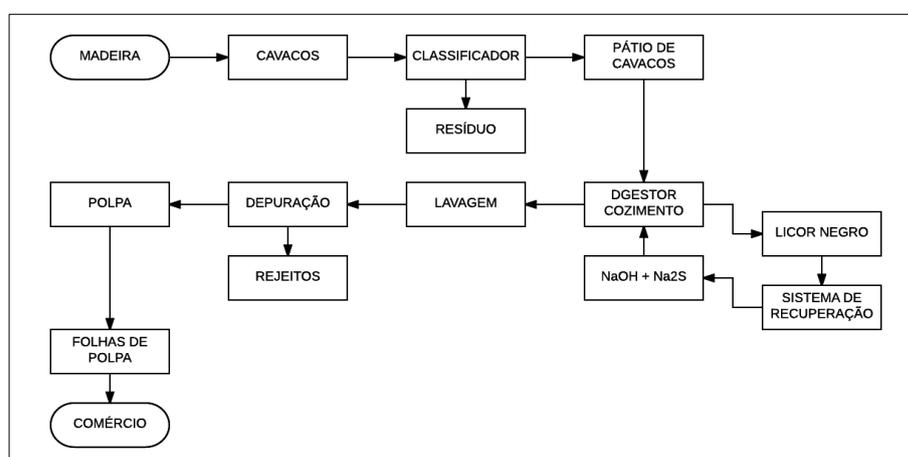


Figura 1: Esquema simplificado do processo de polpação Kraft (DIAS, 2014).

A deslignificação ocorre pela degradação da molécula da lignina, cujos fragmentos são solubilizados e incorporados ao licor negro residual de cozimento (FOELKEL 2009). Esse mesmo autor divide o processo de deslignificação em três etapas: 1) pré-deslignificação ou deslignificação residual, que ocorre entre 105 °C a 140 °C; 2) deslignificação principal, que se inicia em 135 °C, e permanece até a temperatura máxima de cozimento; e 3) deslignificação residual, que é a fase terminal do cozimento, quando a maior parte da lignina foi removida.

Na pré-deslignificação são removidas as estruturas mais acessíveis e frágeis da lignina, os extrativos e carboidratos. Essas estruturas possuem baixo peso molecular, são ramificações ou moléculas de fácil acessibilidade pelo álcali. A remoção da lignina nessa fase não é significativa, mas nem por isso é desprezível. As quebras de ligações α e β -aril em estruturas fenólicas são as formas mais comuns de clivagem das estruturas da lignina nessa fase do cozimento. Na fase de deslignificação principal, onde a maior parte da lignina é removida, a clivagem preferencial é do tipo β -aril, em estruturas não fenólicas. Essas clivagens dependem da concentração do álcali ativo e do íon hidrossulfeto. No final do cozimento a deslignificação residual é lenta e pouco efetiva, com pouca lignina sendo removida e alguns carboidratos degradados. Nessa fase remove-se a lignina mais condensada e concentrada, que possui muitas ligações C-C (carbono-carbono), o que dificulta sua remoção. A lignina removida fica dissolvida no licor negro gerado no processo após o cozimento dos cavacos no digestor.

3.2.1. Licor negro

O processo de obtenção da celulose gera o subproduto denominado licor negro, que contém lignina dissolvida combinada com reagentes químicos utilizados (SOSA, 2007). Foelkel (1982) conceitua o licor negro como uma substância extremamente complexa, que apresenta grande número de compostos orgânicos em adição aos seus componentes inorgânicos. Sosa (2007) afirma que o licor negro é considerado a soma de sólidos de entrada (obtidos da madeira dissolvida e do processo no digestor), de mistura de sais (sulfato de sódio adicionado ao licor), de carbonato (carbonato de sódio adicionado ao licor no precipitador e evaporador) e de água (adicionada durante o aquecimento do licor negro).

O licor negro, segundo Wallberg et al (2006), é composto por 39-54% de lignina, 25-35% de carboidratos degradados, 3-5% de extrativos e 18-25% de componentes inorgânicos. A composição elementar do licor negro de eucalipto é fornecida por segundo Cardoso et al (2006), sendo 34-39% de carbono, 33-38% de

oxigênio, 17-25% de sódio, 3-7% de enxofre, 3-5% de hidrogênio, 0,1-2% de potássio, 0,2-2% de cloro e <2% de nitrogênio, além de cálcio, silício, ferro, alumínio, etc, em teores baixíssimos. Porém, a composição do licor negro sempre será resultado de influentes como a madeira utilizada, a relação de álcali/madeira empregada no cozimento, do rendimento do cozimento e do teor residual de lignina presente na polpa (ADAMS et al., 1997).

3.2.2. *Recuperação do licor negro*

A etapa de recuperação do licor negro tem por objetivo recuperar compostos inorgânicos para que sejam novamente utilizados no digestor e gerem energia e vapor superaquecido para o processo, além de reduzir parte dos efluentes potenciais poluidores, sendo, por isso, considerada essencial para o processo Kraft. Para Sosa (2007), é absolutamente necessário reaproveitar o licor negro, e este processo é denominado recuperação dos produtos químicos. Este mesmo autor define essa recuperação como um processo de queima do licor negro previamente concentrado acima de 60% de sólidos e enriquecido com sulfato de sódio (Na_2SO_4). Ressalta ainda que a lignina é o principal combustível a ser queimado na caldeira de recuperação para a produção de energia, necessária para a redução de sulfato a sulfeto e para a formação do carbonato de sódio, que será convertido em hidróxido de sódio. A queima da lignina também gera vapor, utilizado em vários pontos da fábrica.

Busnardo (1981) explica a recuperação do licor negro: a lignina e outros compostos orgânicos da madeira mantêm a combustão, enquanto os compostos de enxofre passam por uma série de reações. O fundido originado na fornalha é dissolvido em um licor branco fraco, recebendo a denominação licor verde, que passa então pelo processo de caustificação, gerando, novamente, o licor branco que será usado no cozimento.

3.3. Processo LignoBoost

O processo LignoBoost foi desenvolvido na Suécia, ao longo de vários anos (AXEGARD, 2007), e permite obter lignina de alta qualidade a partir do licor negro. A introdução desse processo em fábricas de celulose possibilita a redução da carga de licor negro encaminhada à caldeira de recuperação, possibilitando aumento da capacidade de produção de celulose e redução do consumo de óleo mineral no forno de cal, reduzindo, ainda, a quantidade de gases de efeito estufa (GEE) emitidos.

O princípio básico do processo é mostrado na Figura 2. Parte do licor negro, com teor de sólidos entre 30 e 45%, é retirada da planta de evaporação, e a lignina é precipitada abaixando-se o pH para cerca de 9 a 10,5, através da injeção de dióxido de carbono. O rendimento da precipitação pode ser aumentado com um maior decréscimo do pH, porém acarretaria em maior consumo do gás CO_2 , o que elevaria o custo operacional. O pH ótimo do processo é específico para cada fábrica e está relacionado com o rendimento e a resistência à filtração.

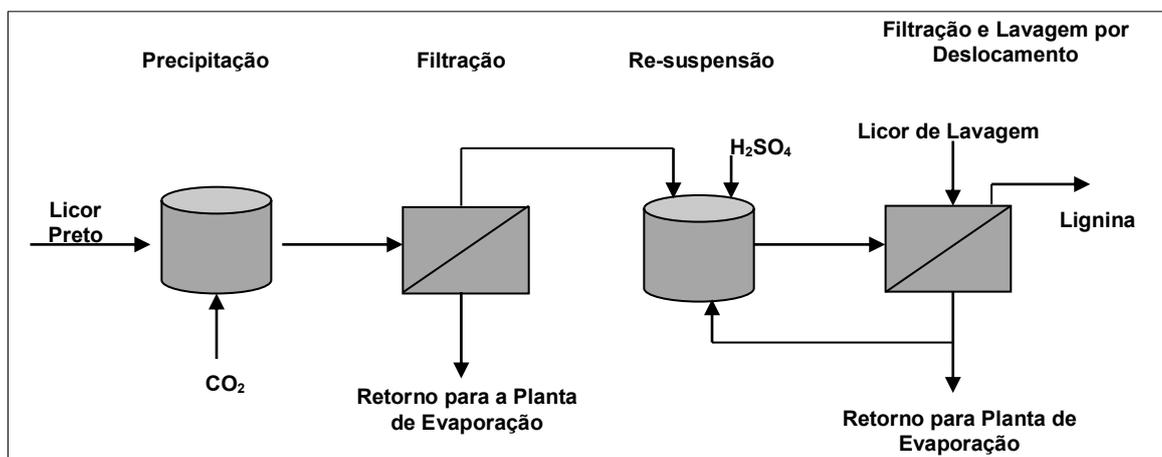


Figura 2: O processo LignoBoost (ÖHMAN, 2006).

A lignina precipitada do licor negro resulta em uma pasta, que passa por processos de maturação, antes de ser encaminhada às etapas posteriores. Durante a precipitação é formado um sistema coloidal, que passa por um tratamento de nucleação seguido de cristalização, conforme ilustrado na Figura 3. A velocidade de cada um desses estágios é determinante para o tamanho das partículas de lignina precipitadas, e este, por sua vez, interfere na resistência específica à filtração. A resistência específica a filtração depende, também, das propriedades de separação e é um fator de grande importância para a economia do processo. A temperatura do licor durante a precipitação e maturação é importante para as propriedades de filtração. A temperatura ótima do processo também é específica de cada licor.

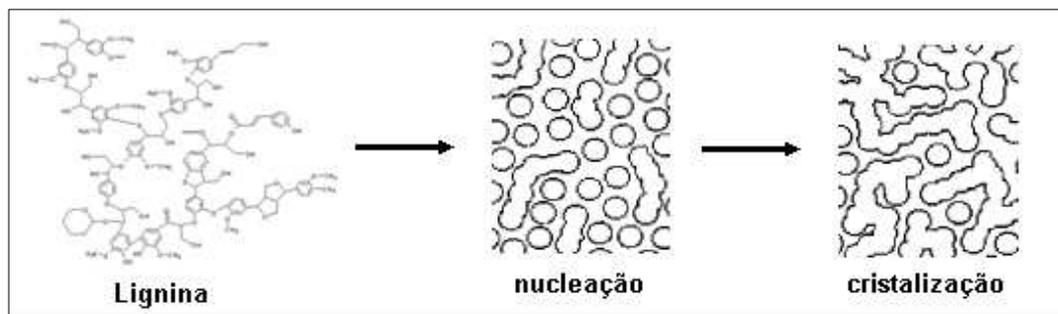


Figura 3: Etapas do processo de precipitação da lignina (ÖHMAN, 2006).

Após a filtração da lignina precipitada, é realizada uma lavagem bastante eficiente para recuperar o sódio, etapa essencial para manter o balanço da fábrica e reduzir o teor de cinzas na lignina. Em seguida, a lignina precipitada é purificada por re-suspensão e diluição, seguida de filtração e lavagem. A re-suspensão da lignina é realizada em licor de lavagem acidificado a pH 2,5 a 4 e a concentração de sólidos na suspensão é mantida em torno de 10 a 20%. Essa suspensão é, então, filtrada em filtro pressurizado e a manta de lignina é lavada com 2 m³/tonelada de licor de lavagem ácido. Após secagem com ar comprimido este produto final apresenta de 60 a 70% de sólido seco. Na secagem, geralmente, a temperatura ótima é mais alta para processamento de madeiras de coníferas (65-70 °C) que para madeiras de folhosas (50-65 °C). O filtrado da lavagem é reciclado de volta para a planta de evaporação e, normalmente, não é necessária sua re-alcalinização.

Na Figura 4 é apresentado um esquema dos equipamentos utilizados na precipitação da lignina pelo processo LignoBoost. O licor preto é alimentado no sistema e atravessa uma série de trocadores de calor até alcançar um vaso de precipitação com misturador que agita e mistura constantemente o interior do tanque. O vaso apresenta, ainda, um sistema de lavagem dos gases gerados durante o procedimento.

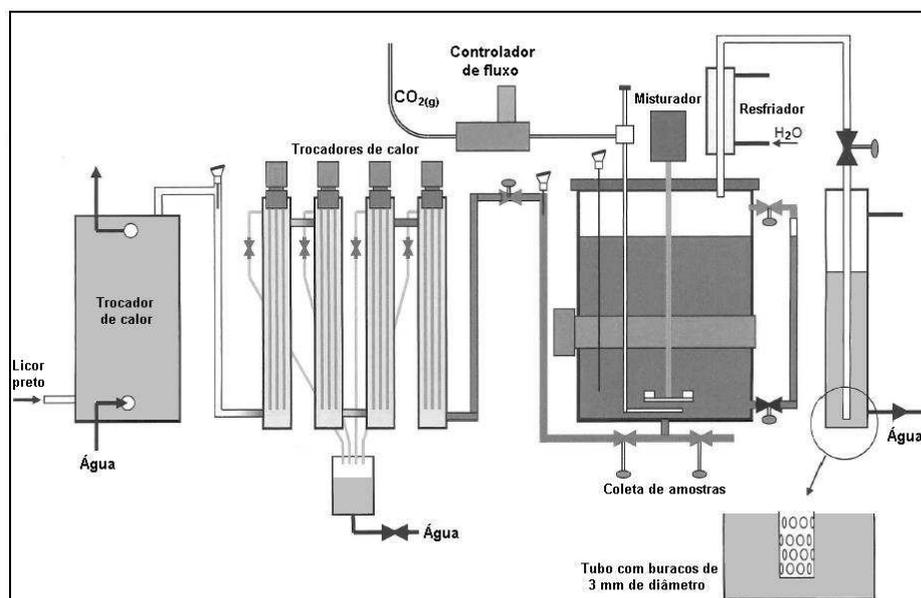


Figura 4: Representação esquemática da planta piloto LignoBoost (ÖHMAN, 2006).

3.4. Lignina Kraft

Para Luong et al (2011), frente à realidade das indústrias de não conseguirem consumir todo o licor negro produzido, muitos estudos sobre a lignina estão sendo realizados para a sua conversão em produtos de alto valor agregado.

Foelkel (1977) caracteriza a lignina Kraft como um composto com alto teor de grupos fenólicos livres, que se devem a hidrólise das ligações éter presentes na lignina da madeira. Cita ainda que a massa molecular da lignina é baixa, estando entre 1000 a 2000, devido à degradação que a molécula sofre durante o cozimento, e que os fragmentos resultantes da degradação possuem similaridade química. Embora haja participação marcante do enxofre na deslignificação, este contribui pouco para a estrutura da lignina Kraft. Para Vazquez et al (1997) o processo de polpação e o método de precipitação da lignina a partir do licor negro influenciam a estrutura e heterogeneidade da lignina.

Foelkel (2009) afirma que existem inúmeras possibilidades para uso da lignina extraída da madeira além da geração de energia. Alonso et al (2004) afirmam que a lignina possui um grande potencial para muitos usos industriais, como dispersantes e aditivos de concreto, produção de surfactantes, coque metalúrgico, liberação controlada de herbicidas, quelação de metais, fonte de energia na indústria de celulose e como briquetes, e na síntese de adesivos para madeira.

Uma das grandes dificuldades para a utilização da lignina Kraft em adesivos para madeira, especificamente em adesivos fenólicos, é sua baixa reatividade com o

formaldeído (PIZZI e MITTAL, 2003). Na utilização em adesivos para madeira, estes autores afirmam que a reação de condensação da lignina não tem sido efetiva devido ao baixo número de posições livres no anel aromático e à sua baixa reatividade. Mankar et al (2012) relatam que, infelizmente, a lignina não é estruturalmente equivalente ao fenol, já que o fenol possui sítios livres no anel aromático nas posições orto e para do grupo hidroxil.

Segundo Abdelwahab e Nasar (2011) os sítios ativos (C3 e C5) livres nos anéis aromáticos fenólicos das unidades de fenilpropano da lignina são zonas reativas importantes para a formulação de adesivos lignina-fenol-formaldeído em condições alcalinas. Apesar de a lignina Kraft possuir um número maior de sítios ativos que outros tipos de ligninas, e ser considerada a melhor matéria prima para a preparação de adesivos fenólicos, ainda assim não é muito reativa com o formaldeído, pois contém um núcleo moderado de C3 e C4 livres para reagir.

No entanto, a adição de adesivos comerciais, como reforço em misturas com os adesivos à base de lignina, ou modificações químicas para aumentar sua reatividade, são alternativas para sua viabilização em adesivos para madeira. As chamadas reações de modificação, a exemplo da sulfonação, hidroximetilação, alocooxilação, acrilção e fenolação, são processos que preparam as ligninas para incorporação em vários tipos de resinas termofixas (GLASSER, 1989).

Çetin e Ozmen (2002) explicam que o processo conhecido como fenolação aumenta o número de sítios ativos na lignina de modo que ela pode ser utilizada nas formulações de adesivos para madeira com resultados superiores quando comparada com a adição de lignina não modificada. Comparativamente às outras reações de modificações citadas, a fenolação é o processo de mais simples e rápida execução, além de apresentar relativamente baixo custo, sendo a alternativa ideal para pesquisas iniciais em adesivos à base de lignina Kraft.

3.4.1. Utilização da lignina Kraft em adesivos para madeira

Para Alonso et al (2004) a lignina possui um grande potencial para usos industriais, dentre eles, como substituto do fenol, de origem petrolífera. Pizzi e Mittal (2003) afirmam que, considerando a estrutura polifenólica da lignina na madeira, o adesivo à base desta mostra-se bastante promissor. Mankar et al (2012) acreditam que o mercado de adesivos para madeira possui altos índices de crescimento e preveem aumentos na utilização da lignina em adesivos para compósitos de madeira. Entretanto, para estes mesmos autores, os adesivos à base de lignina poderão ser considerados

eficazes somente se conseguirem ser formulados com menores custos, com equipamentos convencionais, reagirem nas mesmas condições de processamento e atenderem à força de ligação exigida.

Existe uma variedade de formulações de adesivos de lignina eficazes, mas nem todas podem ser utilizadas devido a dois problemas geralmente encontrados: a formulação tende a ser corrosiva e o adesivo de lignina costuma retardar o tempo de prensagem, diminuindo a produtividade em escala industrial (PIZZI e MITTAL, 2003). A maioria das tentativas industriais de utilização da lignina para adesivos de madeira é baseada em substituições parciais de fenol-formaldeído ou ureia-formaldeído (EL MANSOURI et al, 2007), porém, segundo Pizzi e Mittal (2003), a reação de condensação da lignina não tem sido efetiva devido ao baixo número de posições livres no anel aromático, e também à sua baixa reatividade.

Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando a lignina como constituinte dos adesivos para madeira e como componente ligante das partículas de madeira em painéis. Abdelwahab e Nassar (2011) estudaram as condições ótimas de reação de síntese de lignina-fenol-formaldeído utilizando lignina Kraft comercial, e verificaram que as melhores condições para a síntese são temperatura de 80 °C e tempo de reação de 4 horas. Os mesmos ilustraram esquematicamente a reação da lignina com o fenol-formaldeído, conforme a Figura 5.

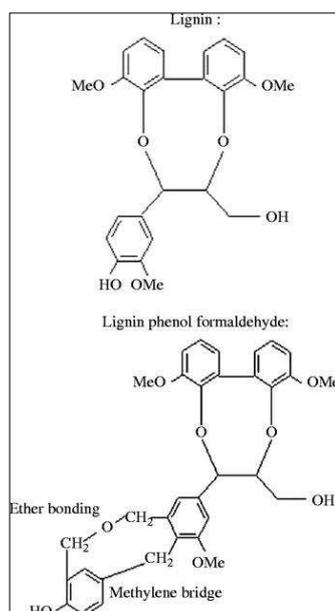


Figura 5: Esquema da lignina e lignina-fenol-formaldeído após sua síntese (ABDELWAHAB e NASSAR, 2011).

3.5. Adesivos para Madeira

A utilização de adesivos pelo homem remonta a milhares de anos, tendo registro desde 3000 anos antes de Cristo (LAURIE, 1910, citado por BIANCHE, 2014). A grande maioria dos adesivos utilizados na colagem de madeiras é sintetizada com solventes orgânicos, que são comprovadamente cancerígenos e mutagênicos, fato que tem levado as autoridades de saúde a exigirem a substituição deste tipo de material por outros que não sejam tóxicos (AZEVEDO, 2009).

Partindo dessa premissa, adesivos derivados de matéria-prima renovável tem sido objeto de diversos estudos. Este interesse tornou-se maior a partir da crise do petróleo dos anos 70, e teve novo impulso no início do século 21, com a crise do aquecimento global, em que estão sendo priorizadas as propostas “verdes”, que não utilizam compostos orgânicos voláteis na sua composição (PIZZI, 2006).

3.5.1. Adesivo fenol-formaldeído

O desenvolvimento de adesivos sintéticos, como os fenólicos, iniciou-se por volta de 1912, e deu um novo impulso à indústria de chapas e painéis de madeira. A partir da década de 30, com a disponibilidade de adesivos líquidos à base de ureia-formaldeído e fenol-formaldeído, foi possível a fabricação de chapas de melhor qualidade (SOBRAL FILHO, 1982, citado por SANTOS, 2015).

O adesivo fenol-formaldeído apresenta como característica principal a alta resistência à umidade, sendo classificado como de uso exterior (BR – *boil resistant*, WBP – *water and boil proof*). Seu uso se destina principalmente à produção de compensados resistentes à umidade, painéis de fibras duras, painéis aglomerados estruturais *wafboard* e OSB.

São obtidos por meio de reações químicas de diversos fenóis com o formaldeído, através de dois métodos. O primeiro método envolve a reação de fenol, geralmente produzido por síntese do benzeno, com excesso de formaldeído, na presença de um catalisador ácido. A razão molar formaldeído:fenol situa-se na faixa de 1,8:1 a 2,2:1, e o produto final é denominado resol. No segundo método o fenol é o reagente em excesso, juntamente com formaldeído, na presença de um catalisador ácido. É produzido na forma sólida, com razão molar de 0,8:1 a 1:1, nomeado novolaca. O produto resultante é moído para obtenção de um pó fino e recebe adição de 15% de hexamilenetetramina. Sob ação de calor, ocorre a liquefação com formação de amônia, que atua como catalisadora na reação com o formaldeído, resultando em uma resina termoestável.

O adesivo fenol-formaldeído comercial apresenta coloração marrom-avermelhada, teor de sólidos entre 48 e 51%, pH na faixa de 11 a 13, viscosidade entre 300 e 600 cP, temperatura de cura de 130 a 150 °C, e vida útil e armazenagem de 4 a 5 meses, à temperatura de 20 °C. É um adesivo de custo relativamente alto, em torno de 2,5 vezes a mais que a resina ureia-formaldeído.

3.5.2. *Propriedades dos adesivos*

A caracterização das propriedades dos adesivos é de extrema importância para que se conheça seu comportamento durante a colagem. As principais são a viscosidade, o teor de substâncias sólidas, o pH, e o tempo de gelatinização (ou *gel time*) (ALMEIDA et al., 2010).

3.5.2.1. Viscosidade

A viscosidade é a propriedade relacionada com o escoamento de um fluido, ou seja, o atrito das camadas internas do fluido que afetam a facilidade de fluir (STELLA, 2009). Pode ser definida como a resistência ao fluxo livre entre as camadas de uma matéria, ou ainda, a grandeza que caracteriza a existência de atrito entre as moléculas de um fluido e que se manifesta através do escoamento (IWAKIRI, 2005).

Com relação à qualidade da colagem, não são desejáveis valores extremos de viscosidade. Quando a viscosidade é alta, a distribuição uniforme do adesivo é dificultada, ocorrendo insuficiente penetração na estrutura da madeira, prejudicando a umectação e podendo originar em linha de cola espessa. Por outro lado, adesivos com baixa viscosidade ocasionam maior penetração, e sua absorção pela madeira também é maior, podendo, em situações extremas, resultar em linha de cola faminta (ALMEIDA, 2009).

3.5.2.2. pH

O potencial hidrogeniônico de uma solução aquosa é, simplificada, a concentração de íons dissociados de H^+ e OH^- presentes, e sua determinação é feita pela leitura direta em pHmetro (STELLA, 2009). O adesivo não deve ultrapassar os limites mínimo de 2,5 e máximo de 11, pois valores extremos além destes limites podem resultar em degradação das fibras da madeira (IWAKIRI et al, 2005).

A polimerização da maioria dos adesivos acontece através de uma reação físico-química muitas vezes influenciada pelo pH. O adesivo de fenol-formaldeído, por

exemplo, cura em meio alcalino, portanto, uma madeira com alta acidez é mais difícil de colar com adesivo fenol formaldeído.

3.5.2.3. Teor de sólidos

O teor de sólidos é a quantidade de sólidos resinosos contidos no adesivo. O adesivo é formado por componentes sólidos e líquidos constituídos de solventes orgânicos. Após a evaporação dos componentes líquidos ocorre a polimerização do adesivo, formando a linha de cola, que é responsável pela ligação entre os substratos e transferência de tensões geradas no sistema. Como a linha de cola é, essencialmente, formada pelos sólidos presentes no adesivo, esta propriedade é de grande importância na colagem de madeiras, pois é através dela que se sabe quanto de adesivo efetivamente fica na linha de cola (IWAKIRI et al., 2005).

3.5.2.4. Tempo de gelatinização

O tempo de gelatinização corresponde ao período transcorrido desde a preparação do adesivo para aplicação, que pode incluir as adições de catalisador, água, extensor e carga, até a fase de gel, quando atinge a máxima elasticidade, em temperatura pré-estabelecida (IWAKIRI, 2005). Essa propriedade indica a reatividade do adesivo, pois, quanto menos tempo para chegar à fase de gel, mais reativo será o adesivo, e menor poderá ser o tempo de prensagem. A reatividade e, conseqüentemente, o tempo de gelatinização, também, dependem da temperatura e do grau de extensão do adesivo.

3.5.3. Resistência mecânica de juntas coladas

A função de um adesivo, além de aderir dois substratos, é fluir e preencher espaços vazios entre as juntas a serem coladas, diminuindo a distância entre elas e gerando interações entre o adesivo e o substrato (PIZZI, 1994). Para avaliar a eficiência do adesivo na união das juntas coladas sob determinadas condições de temperatura, umidade e tempo, o adesivo é submetido a testes de carregamento específico, como de cisalhamento na linha de cola. Os adesivos transferem a carga de um aderente para outro por meio de uma ligação superficial, e a resistência das uniões das peças de madeira por adesivos depende da resistência de cada elemento envolvido na união (CARNEIRO, 2010).

A região da junta colada deve ser isenta de defeitos, como nós e fibras irregulares que possam diminuir a resistência física e mecânica do produto colado. A qualidade da colagem não depende apenas do adesivo, mas também da espécie de

madeira, da gramatura, da pressão aplicada, da temperatura de colagem, e da qualidade da superfície da madeira (NASCIMENTO et al, 2001).

Para avaliar a qualidade da colagem da madeira existem algumas normas que versam sobre os procedimentos para determinação da capacidade de adesão da madeira e exigem que entre os resultados dos testes sejam reportados a resistência das juntas coladas e o percentual de falha na madeira, bem como a variabilidade destes resultados. Valores altos para o percentual de falha na madeira são indicativos de boa qualidade na adesão, pois demonstram que a coesão do adesivo e a resistência da interface adesivo-madeira são mais altas que a resistência da própria madeira (ASTM, 2000). Por outro lado, percentual de falhas baixo indica que a utilização da madeira não está sendo otimizada com a aplicação do adesivo em questão, já que a ruptura ocorre com tensões menores que a resistência da madeira (DELLA LUCIA e VITAL, 1981).

A norma ASTM 2339-93 descreve a técnica de medição das áreas de falha na madeira. Nessa técnica emprega-se uma rede de quadriculas traçadas sobre um material transparente. Contudo, esta avaliação, além de demandar muito tempo, ainda é realizada com muita subjetividade (ABRAHÃO et al, 2003).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para realização deste trabalho utilizou-se lignina Kraft, em pó, proveniente de uma empresa produtora de polpa celulósica. A lignina foi precipitada do licor negro Kraft pelo processo LignoBoost, em uma planta piloto de extração na própria empresa.

Utilizou-se, também, para a confecção das juntas coladas, lâminas de madeira de *Eucalyptus* sp. de ± 10 anos de idade e, para a confecção dos painéis MDP, partículas de madeira de *Eucalyptus* sp., com granulometria variando de 0,43 a 2,36 mm para a camada interna, e de 0,15 a 0,43 mm para a camada externa, ambos os materiais provenientes de um plantio comercial de uma empresa produtora de painéis de madeira.

4.2. Métodos

Para facilitar a compreensão das etapas desta pesquisa, estas estão apresentadas em um fluxograma na Figura 6.

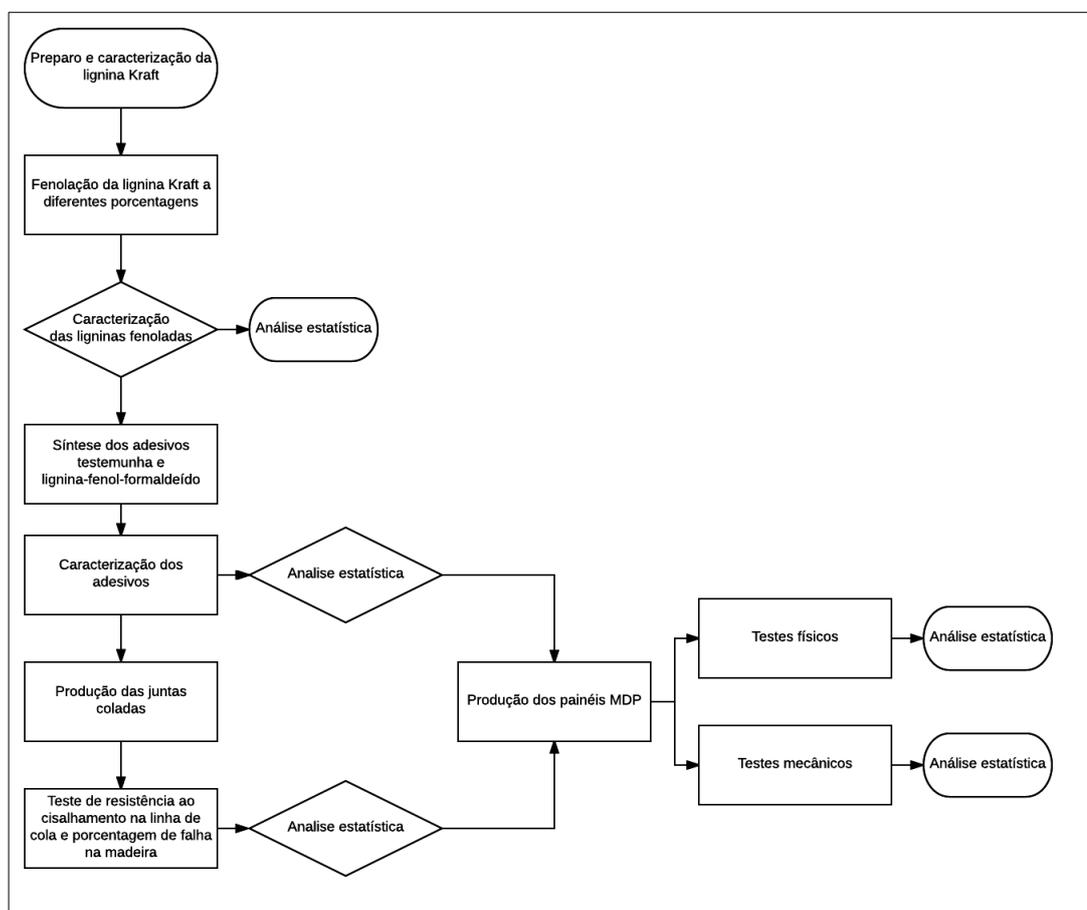


Figura 6: Fluxograma das etapas da pesquisa.

A pesquisa se iniciou com o preparo e caracterização da lignina Kraft. Posteriormente, a mesma foi fenolada em diferentes proporções em massa, conforme explicado posteriormente. A primeira tomada de decisão do processo se deu quando da caracterização das ligninas fenoladas produzidas, pois, a partir dos valores de viscosidade foram definidas quais seriam utilizadas para a síntese de adesivos. Após a síntese dos adesivos testemunha e lignina-fenol-formaldeído, procedeu-se à caracterização dos mesmos e produção das juntas coladas para o teste de resistência ao cisalhamento na linha de cola. De posse desses resultados, seguiu-se nova tomada de decisão a partir da análise estatística, onde selecionou-se o adesivo que mais se assemelhou, entre as propriedades avaliadas, ao adesivo testemunha. A partir do adesivo selecionado e do adesivo testemunha, foram produzidos os painéis MDP para realização dos ensaios físicos e mecânicos.

4.2.1. Propriedades da lignina Kraft

Visando melhor homogeneização do tamanho das partículas e solubilização da lignina Kraft, esta foi triturada e classificada em um pulverizador Pulverisette 14, da marca Fritsch, com peneira de 200 mesh (abertura de 0,074 mm).

A caracterização físico-química da lignina Kraft foi realizada nos Laboratórios de Celulose e Papel (LCP/UFV) e de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM/UFV) da Universidade Federal de Viçosa. Foram determinados o teor de umidade (TAPPI T 264 om-88), pH (segundo metodologia descrita por Dias, 2014), lignina Klason (GOMIDE e DEMUNER, 1986), lignina solúvel em ácido (GOLDSCHIMID, 1971), análise de carboidratos (WALLIS et al., 1996), metais (SCAN N 38:01), sílica (TAPPI T 245 cm-07), análise elementar e cinzas (TAPPI 211 om-93).

4.2.2. Fenolação da lignina Kraft

Com o intuito de aumentar a reatividade da lignina Kraft com o formaldeído na reação de síntese adesiva, realizou-se o processo de fenolação conforme o procedimento sugerido por Khan et al. (2004). Para tanto, a lignina Kraft e o fenol (p.a.) foram misturados em béquer, em diferentes proporções em massa, conforme a Tabela 1, e essa mistura foi levada a banho-maria por uma hora, a temperatura de 60 °C, em constante agitação, até a obtenção de uma massa homogênea, denominada lignina fenolada.

Na Tabela 1 são apresentadas as massas de lignina e fenol utilizadas para produção das ligninas fenoladas e o respectivo percentual de cada componente utilizado para fenolação.

Tabela 1: Fenolações realizadas a diferentes proporções de lignina e fenol

Fenolação	Lignina		Fenol		Massa total (g)
	Massa (g)	%	Massa (g)	%	
A	45	15	255	85	300
B	90	30	210	70	300
C	135	45	165	55	300
D	180	60	120	40	300

Foram realizadas duas fenolações além das que constam na tabela 1 (com 75 e 90% de lignina Kraft), porém, resultaram em uma mistura com elevado teor de sólidos, inviabilizando sua utilização.

4.2.3. Caracterização das ligninas fenoladas

A caracterização das ligninas fenoladas foi realizada com o intuito de conhecer suas propriedades básicas e seu comportamento, e avaliar quais teriam potencial de serem utilizadas na síntese dos adesivos. A caracterização abrangeu as análises de viscosidade, potencial hidrogeniônico (pH) e teor de sólidos.

4.2.3.1. Viscosidade

A viscosidade foi obtida baseando-se na norma ASTM D 1084-97 (método B), por um viscosímetro Brookfield-LV, empregando-se hastes (*splinders*) e velocidades de rotação diferentes, conforme a característica da mistura, em amostras de aproximadamente 100 mL (ASTM, 1998).

4.2.3.2. pH

O pH foi obtido baseando-se na metodologia de Bianche (2014), por mensuração direta em pHmetro da marca Digimed, modelo DM-2P, à temperatura de 25 °C, em amostras de aproximadamente 100 mL.

4.2.3.3. Teor de sólidos

O teor de sólidos foi calculado de acordo com a norma ASTM D 1518-60 (ASTM, 1994), evaporando-se a água das amostras, contendo 1 g de adesivo, que foram levados à estufa, à 103 ± 2 °C, até atingirem massa constante.

4.2.4. Síntese do adesivo fenol-formaldeído (testemunha)

A síntese do adesivo fenol-formaldeído (testemunha) foi realizada segundo a metodologia descrita por Khan et al. (2004), adicionando-se a um balão de fundo chato de duas entradas, acoplado-se um condensador a uma entrada e um termômetro a outra, 81,08 g de formaldeído, 48,45 g de fenol e 4,80 g de hidróxido de sódio (NaOH) a 50%, nesta ordem. Estes reagentes foram aquecidos a ± 90 °C e mantidos a essa temperatura por 2 horas, sob constante agitação, com adição de mais três cargas de 4,8 g de hidróxido de sódio (NaOH) à 50%, em tempos de reação pré-determinados. Após a adição da última carga de NaOH (4,8 g) a reação prosseguiu por mais 5 minutos. Após esse intervalo, o balão volumétrico foi retirado da chapa aquecedora e o adesivo resfriado em banho de gelo, até atingir temperatura de ± 25 °C.

4.2.5. Síntese dos Adesivos lignina-fenol-formaldeído

Foram sintetizados quatro adesivos lignina-fenol-formaldeído, utilizando-se as ligninas fenoladas em substituição total ao fenol na composição dos mesmos, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Adesivos lignina-fenol-formaldeído sintetizados

Adesivo	Lignina fenolada utilizada	L:F (%)
1	A	15:85
2	B	30:70
3	C	45:65
4	D	60:40

Onde L:F: proporção, em porcentagem, de lignina e fenol utilizados na fenolação.

As quatro formulações dos adesivos lignina-fenol-formaldeído foram sintetizadas adaptando-se o procedimento utilizado para a síntese do adesivo fenol-formaldeído (testemunha), substituindo o componente fenol da composição pela lignina fenolada de cada tratamento. Também se adicionou 20 g de metanol (p.a) à formulação adesiva, com o objetivo de retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese e, com isso, ajustar a viscosidade do adesivo final.

4.2.6. Caracterização dos adesivos

Foram mensuradas a viscosidade, potencial hidrogenionico (pH), tempo de gelatinização (*gel time*) e teor de sólidos dos cinco adesivos produzidos.

4.2.6.1. Viscosidade

A viscosidade foi obtida de acordo com a norma americana ASTM D 1084-97 (método B), através de um viscosímetro Brookfield-LV empregando-se hastes (*splinders*) e velocidades de rotação diferentes, conforme a característica do adesivo, em amostras de aproximadamente 100 mL (ASTM, 1998).

4.2.6.2. pH

O pH foi obtido por mensuração direta em pHmetro da marca Digimed, modelo DM-2P, à temperatura de 25 °C, em amostras de aproximadamente 100 mL (BIANCHE, 2014).

4.2.6.3. Teor de sólidos

O teor de sólidos dos adesivos foi calculado de acordo com a norma ASTM-D-1518-60 (ASTM, 1994), evaporando-se a água das amostras, contendo 1 g de adesivo, que foram levados à estufa à 103 ± 2 °C, até atingirem massa constante.

4.2.6.4. Tempo de gelatinização

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 1 g, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro; o conjunto tubo-bastão foi aquecido até 180 °C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo (ALMEIDA, 2009).

4.2.7. Resistência ao cisalhamento na linha de cola e falha na madeira

Para determinar a resistência da linha de cola à ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira, foram produzidas juntas coladas constituídas de duas lâminas de *Eucalyptus* sp., de aproximadamente 10 anos. As lâminas foram confeccionadas nas dimensões de 40 x 10 x 0,5 cm, e foram aclimatadas até atingirem ± 8% de umidade, base seca. Para a confecção das juntas coladas utilizaram-se duas lâminas sobrepostas, sobre as quais se aplicou 200 g/m² de adesivo, em face dupla, de forma manual, com o auxílio de pincéis e espátulas. As juntas foram pré-prensadas por 6 minutos, e então prensadas em prensa hidráulica INCO tipo PHC, à 180 °C e 12 kgf/cm² de pressão, durante 8 minutos.

Após a prensagem, as juntas coladas foram armazenadas à temperatura ambiente para resfriamento. As mesmas foram acondicionadas à temperatura de ± 23 °C e umidade relativa de ± 65% até que alcançarem massa constante. Após esse período,

foram seccionadas conforme a Norma ASTM D-2339 2008 (ASTM, 2011) para a obtenção dos corpos-de-prova (Figura 7), que foram acondicionados à temperatura de ± 20 °C e umidade relativa de 65%. Para cada formulação adesiva foram obtidos 40 corpos-de-prova.

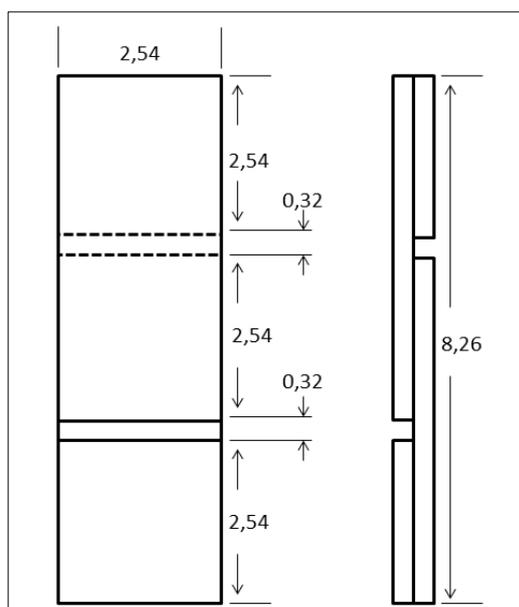


Figura 7: Representação do corpo de prova utilizado para o teste mecânico de cisalhamento, de acordo com a norma ASTM D-2339 2008.

4.2.7.1. Resistência à força de cisalhamento

A determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola foi realizado em duas condições: i) após a aclimação à 20 °C e 65% de UR; e ii) após 24 horas de imersão em água destilada à 25 °C, utilizando-se 30 e 10 corpos-de-prova em cada condição, respectivamente. Os corpos de prova foram submetidos à tensão de ruptura ao cisalhamento na linha de cola em uma máquina pneumática de ensaio de cisalhamento na colagem, marca Contenco-Pavitest 1.01-0, modelo I 4230 (Figura 8A).

4.2.7.2. Falha na madeira

Após o ensaio de ruptura dos corpos de prova, determinou-se, com o auxílio de uma lâmina reticulada, o percentual de falha na madeira, de acordo com critérios estabelecidos pela ASTM D-3110 (ASTM, 1994).

4.2.8. *Produção dos painéis MDP*

Conforme explicado anteriormente, a caracterização dos adesivos lignina-fenol-formaldeído e os resultados do esforço de cisalhamento na linha de cola, em ambas as condições avaliadas, serviram de base para escolha de qual adesivo seria utilizado para a produção dos painéis MDP. Observou-se que o adesivo 3 foi o que apresentou propriedades mais semelhantes ao adesivo testemunha, e foram confeccionados painéis MDP a partir destes dois adesivos.

Para a confecção dos painéis MDP as partículas foram secas em estufa com circulação de ar forçada, até atingirem $\pm 3\%$ de umidade, base seca, e os painéis foram produzidos tendo como meta uma densidade nominal de $0,62 \text{ g/cm}^3$.

A mistura das partículas com o adesivo foi realizada em um encolador rotativo, utilizando-se uma pistola pneumática para pulverização (Figura 8B). As partículas foram, então, distribuídas em uma caixa formadora de colchão, com dimensões de $40 \times 40 \text{ cm}$, de modo que os painéis foram constituídos de três camadas: as duas externas, formadas por partículas de menor granulometria ($0,15 \text{ a } 0,43 \text{ mm}$), e a interna, por partículas de maior granulometria ($0,43 \text{ a } 2,36 \text{ mm}$), na proporção 20:60:20 (Figura 8C). Nas camadas externas foram aplicados 8% de adesivo, e para a camada interna foi aplicado 6% de adesivo (ambos calculados base massa seca das partículas).

Os painéis foram prensados a 32 kgf/cm^2 , a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 min, em uma prensa hidráulica INCO tipo PHC (Figura 8D). Depois de prensados, foram condicionados à temperatura ambiente até que atingissem umidade de equilíbrio.

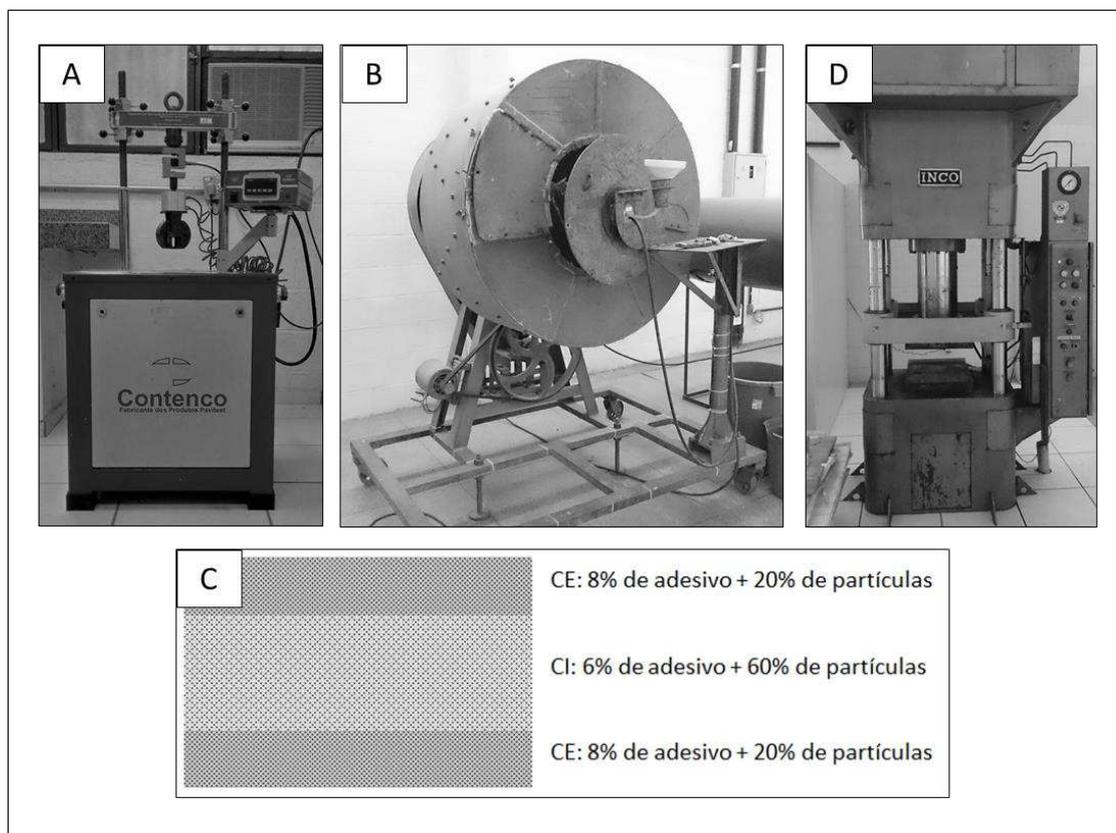


Figura 8: A) máquina pneumática de ensaio de cisalhamento; B) encolador rotativo; C) disposição das partículas no painel MDP; e D) prensa hidráulica.

4.2.9. Propriedades Físicas e Mecânicas dos Painéis

Os corpos-de-prova para os testes físicos e mecânicos foram confeccionados segundo a norma NBR 14810 (ABNT, 2002), sendo determinadas a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH), a densidade aparente (DA), inchamento em espessura e absorção de água após 2h e 24h de imersão, resistência à tração perpendicular, módulo de ruptura (MOR) e de elasticidade (MOE) à flexão estática e arrancamento de parafuso. Os resultados obtidos para estes ensaios foram comparados à norma supracitada. O ensaio de dureza Janka seguiu a norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993), com a qual os resultados obtidos foram comparados.

4.3. Delineamento Experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC), sendo analisado em três etapas.

Na primeira avaliou-se o efeito da fenolação da lignina Kraft em diferentes percentuais de substituição do fenol, totalizando quatro tratamentos, e as análises de viscosidade, pH e teor de sólidos foram realizadas em triplicata.

Na segunda etapa, avaliou-se o efeito da substituição total do fenol pelas diferentes composições da lignina fenolada na síntese dos adesivos lignina-fenol-formaldeído e nas propriedades de resistência ao cisalhamento na linha de cola de juntas coladas e percentual de falha na madeira. Foram formulados cinco adesivos distintos (incluindo a testemunha), cujas viscosidade, pH, tempo de gelatinização e teor de sólidos também foram realizadas em triplicata, e os ensaios de resistência ao cisalhamento na linha de cola e falha na madeira foram realizados em 30 repetições (condição seca) e 10 repetições (condição úmida).

Para a terceira etapa, foi selecionado para a confecção dos painéis MDP, o adesivo lignina-fenol-formaldeído cujas propriedades mais se assemelharam àquelas do adesivo fenol-formaldeído testemunha, ou seja, que apresentou melhor desempenho (adesivo 3). Foram produzidos três painéis utilizando o adesivo fenol-formaldeído testemunha e três painéis utilizando o adesivo lignina fenol-formaldeído, totalizando 6 unidades amostrais.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Depois realizou-se a análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecido efeito significativo, nas duas primeiras etapas, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 8.0 (STATSOFT, 2007).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Lignina Kraft

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios das propriedades físicas e químicas da lignina Kraft utilizada para a síntese dos adesivos.

Tabela 3: Propriedades da lignina Kraft utilizada para síntese dos adesivos

Propriedades	Média
UEH (%)	5,0
pH	3,4
Lignina solúvel (%)	12,70
Lignina insolúvel (%)	85,37
Lignina total (%)	98,06
Arabinanas (%)	0,03
Galactanas (%)	0,13
Glicanas (%)	0,00
Xilanas (%)	0,02
Mananas (%)	0,00
Ca / Fe / Mn / Mg / Cu / K / Na (mg/Kg)	768 / 121 / 31 / 197 / 18 / 492 / 1989
Sílica (%)	0,1
C / H / N / S / O (%)	66,2 / 5,6 / 0,2 / 2,4 / 23,4
Teor de cinzas (%)	1,1

A umidade de equilíbrio higroscópico da lignina Kraft utilizada neste experimento foi de $\pm 5\%$, base seca.

O pH médio da lignina Kraft utilizada foi 3,4, sendo que o pH ácido pode influenciar o processo de síntese dos adesivos fenólicos, pois ele é produzido em condições fortemente alcalinas. Dias (2014) produziu adesivos fenólicos com lignina Kraft em pH em torno de 10,20, e observou que a utilização de ligninas alcalinas é mais interessante, visto que, aquelas de pH ácido podem provocar aumento da viscosidade dos adesivos, reduzindo a penetração do adesivo no substrato e acelerando sua polimerização.

Os teores de lignina solúvel (12,70) e insolúvel (85,37) indicam boa reatividade, pois altos teores de lignina insolúvel indicam menor relação S/G, e conseqüentemente, maior reatividade (HAYGREEN e BOWYER, 1995).

Conforme se observa na Tabela 3, os carboidratos estão presentes em quantidades ínfimas na lignina Kraft, dados considerados favoráveis para a síntese dos adesivos. Todos os teores de carboidratos encontrados na lignina Kraft utilizada neste estudo são inferiores àqueles encontrados por Silva (2010), que analisou a lignina Kraft extraída pelo mesmo processo. Gouvêa (2012) também encontrou valores superiores de

carboidratos presentes na massa de lignina Kraft quando da sua utilização para produção de briquetes. A autora ressaltou que a obtenção da lignina totalmente pura é extremamente difícil, devido aos complexos lignina-carboidratos.

Observou-se maiores percentuais dos elementos Ca, K e Na em relação aos demais, e isso se deve aos resíduos do processo de recuperação do licor de cozimento que ficaram aderidos à lignina (BIERMANN, 1996). Os valores obtidos para os minerais podem ser considerados baixos, logo não se espera influência dos mesmos na síntese dos adesivos.

Quanto à composição química elementar, verificaram-se altos percentuais de carbono e baixos percentuais de oxigênio, valores já esperados pela pureza e pelo alto teor de lignina total da amostra, e pela composição das ligninas, que são macromoléculas complexas formadas por unidades aromáticas que apresentam alta estabilidade e maiores concentrações de carbono (YANG et al., 2007; HAYKIRI-ACMA et al., 2010, citados por PEREIRA et al., 2013). Verificou-se, ainda, a presença de enxofre na amostra, referente aos sulfatos que se ligam à lignina, em virtude de sua propriedade de sulfonação, e que podem ser oriundos tanto do processo Kraft quanto do processo de extração da lignina.

Destaca-se, ainda, o baixo teor de cinzas na lignina Kraft utilizada, o que caracteriza os bons níveis de lavagem da polpa e recuperação dos licores de cozimento que deram origem à lignina Kraft utilizada neste estudo, além da eficiência do processo LignoBoost para extração da lignina. Silva (2010), analisando uma massa de lignina Kraft obtida pelo mesmo processo, encontrou percentuais de cinzas de 0,5%. O baixo teor de cinzas é importante por garantir a pureza da matéria prima e, conseqüentemente, possibilitar maior controle dos resultados dos processos, uma vez que quanto mais pura a lignina, melhor sua interação com o fenol e com os demais componentes da formulação dos adesivos.

5.2. Propriedades da Lignina Fenolada

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios das propriedades das ligninas fenoladas em função dos tratamentos.

Tabela 4: Propriedades das ligninas fenoladas

Fenolação (% de lignina)	Viscosidade (cP)	pH	Teor de sólidos (%)
A (15)	25 c	2,08 b	15 d
B (30)	100 c	2,05 b	27 c
C (45)	1200 b	2,19 b	47 b

Médias seguidas da mesma letra (na coluna) não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

5.2.1. Viscosidade

Observou-se um aumento significativo da viscosidade com a adição de lignina ao fenol, sendo esta mais expressiva acima de 45%. Este aumento na viscosidade se dá não somente pelo acréscimo na quantidade de sólidos adicionado, mas também pelas ligações reticuladas formadas entre a lignina e o fenol. Verificou-se, também, durante o manuseio da lignina fenolada a 60%, que a mesma apresentou consistência pastosa, ocasionando dificuldades para realização da síntese do adesivo correspondente.

5.2.2. pH

O pH das ligninas fenoladas não diferiu entre os tratamentos, exceto para a fenolada a 60%, que foi significativamente maior em relação aos demais. Observou-se uma redução do pH das ligninas fenoladas em relação à lignina Kraft (3,4), causada, provavelmente, pela presença do fenol.

5.2.3. Teor de sólidos

Observou-se que à medida que se aumentou o percentual de lignina Kraft em relação ao fenol, o teor de sólidos aumentou, conforme esperado e, conseqüentemente, também houve incremento da viscosidade da lignina fenolada, alcançando valores que dificultaram a síntese dos adesivos, principalmente para a lignina fenolada à 60%.

5.3. Propriedades dos Adesivos Fenólicos

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos fenol-formaldeído e lignina-fenol-formaldeído em função dos tratamentos.

Tabela 5: Valores médios das propriedades dos adesivos fenólicos

Adesivo	Viscosidade (cP)	pH	Gel time (s)	Teor de sólidos (%)
Fenol-formaldeído (testemunha)	700 b	11,11 a	191 a	48 a
1	53 c	10,74 b	175 ab	44 d
2	123 c	10,68 b	134 c	46 c
3	150 c	10,72 b	146 bc	43 e
4	16633 a	10,13 c	151 bc	47 b

Adesivos 1, 2, 3 e 4 correspondem, respectivamente, às fenolações com 15, 30, 45 e 60% de lignina. Médias seguidas da mesma letra (na coluna) não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

5.3.1. Viscosidade

O valor de viscosidade obtido para o adesivo fenol-formaldeído (testemunha) condiz com os observados para formulações comerciais deste adesivo, que varia de 600 a 800 cP (PIZZI e MITTAL, 2003).

Observou-se uma relação estreita entre a quantidade de lignina Kraft utilizada na fenolação e a viscosidade do adesivo dela originado. No entanto, as viscosidades dos adesivos formulados com lignina fenolada até 45% não diferiram significativamente entre si. Observou-se também que os adesivos lignina-fenol-formaldeído sintetizados com até 45% de lignina apresentaram valores médios de viscosidade significativamente menores quando comparados à testemunha. Isso pode ter sido provocado pela baixa reatividade entre a lignina e o formaldeído, conforme sugerido por Dias (2014), que observou queda da viscosidade de adesivos fenólicos conforme foi adicionada lignina Kraft às composições. Dias (2014) atribuiu este fato à baixa interação entre os reagentes; a baixa viscosidade destes adesivos também pode ser atribuída à presença e à quantidade de metanol (p.a) adicionada, que tem a função de retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese, e foi utilizado em quantidade previamente fixada para todas as formulações adesivas, sem considerar o teor de lignina presente em cada formulação. Por fim, a necessidade de um maior tempo de reação durante a etapa de condensação promoveria uma maior polimerização, aumentando as cadeias poliméricas e conseqüentemente aumentando a massa molecular do adesivo (PIZZI e MITTAL, 2003).

O adesivo formulado com lignina fenolada a 60% apresentou elevada viscosidade, refletindo a alta viscosidade da lignina fenolada utilizada em sua síntese, não sendo, portanto, adequado à colagem de madeira, devido às dificuldades de aplicação e também pela dificuldade de realizar suas funções de movimento e mobilidade.

É importante destacar que a viscosidade afeta a distribuição adequada do adesivo na madeira (OLIVEIRA et al., 2007), e exerce papel fundamental nas funções de movimento e mobilidade do adesivo. Bianche (2014), citando Fruhwald (1977) afirma que, ao se utilizar um adesivo de baixa viscosidade, muito fluido, pode ocorrer uma penetração excessiva e “desaparecimento” do adesivo através da estrutura porosa da madeira, resultando em situação de quantidade insuficiente de adesivo na linha de cola, que é denominada de linha de cola faminta. Por outro lado, se a viscosidade estiver acima dos valores desejados, pode ocorrer sub-penetração do adesivo, criando uma

linha de cola espessa, podendo comprometer alguns dos demais estágios de movimentação (OLIVEIRA et al., 2007).

5.3.2. *pH*

Os valores de pH encontrados para os adesivos sintetizados foram superiores àqueles obtidos para as ligninas fenoladas, devido às condições alcalinas da síntese adesiva, e também foram significativamente diferentes entre os tratamentos, porém com um comportamento inverso àquele observado para a viscosidade. Observou-se uma relação indireta em relação à quantidade de lignina adicionada, evidenciando uma queda no valor do pH em relação à testemunha, conforme aumentou-se a porcentagem de lignina nas fenolações. O pH dos adesivos sintetizados com adição de lignina foi menor em relação à testemunha devido ao pH da própria lignina utilizada, ácido (3,4). Essas diferenças, contudo, não são consideradas obstáculos na utilização destes adesivos, visto que, segundo Marra (1992), os valores de pH para adesivos fenólicos de natureza alcalina variam de 9 a 12, portanto todas as formulações sintetizadas neste estudo estão dentro da faixa praticada na indústria.

5.3.3. *Teor de sólidos*

Todos os adesivos apresentaram teor de sólidos inferior a 50%, sendo o maior valor observado para o adesivo fenol-formaldeído (testemunha). Esperava-se um comportamento diretamente proporcional em relação à quantidade de lignina adicionada, ou seja, que os adesivos sintetizados com as ligninas fenoladas com maior porcentagem de lignina Kraft em sua composição apresentassem, também, maior quantidade de sólidos resinosos. Porém, apesar de observadas diferenças significativas entre todos os adesivos, numericamente, os valores não se apresentaram muito distantes. Segundo Dias (2014), durante a reação de condensação entre a lignina e formaldeído ocorre liberação de água, sendo este processo responsável pela diminuição do teor de sólidos destes adesivos; a mesma autora afirma que baixos teores de sólidos em adesivos à base de lignina também podem estar associados à uma baixa reatividade desta com o formaldeído que, numa condição de excesso, evapora juntamente com a água. Assim, supõe-se que a proximidade entre os teores de sólido seja um reflexo do excesso de formaldeído, que em contato com a lignina, reage até um determinado limite, a partir do qual, gera água na mistura.

5.3.4. Tempo de gelatinização

Também foi observada diferença significativa entre os tratamentos quanto ao tempo de gelatinização, com o maior valor observado para o adesivo fenol-formaldeído (testemunha). Observou-se que a introdução da lignina Kraft na composição do adesivo não retardou o seu tempo de cura, pelo contrário, reduziu-o em comparação ao adesivo testemunha, não implicando em maiores tempos de prensagem. Dias (2014) observou comportamento semelhante quando estudou a síntese de adesivos lignina Kraft-fenol-formaldeído, e atribuiu a redução no tempo de cura à um aumento da reticulação dos adesivos causado pela presença da lignina.

5.4. Resistência ao Cisalhamento na Linha de Cola e Falha na Madeira

5.4.1. Resistência à força de cisalhamento

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em função dos tratamentos e das condições do ensaio, respectivamente.

Tabela 6: Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola em função dos tratamentos

Adesivo	Resistência ao cisalhamento (kgf/cm ²)	
	Condição seca	Condição úmida
Fenol-formaldeído (testemunha)	38,89 a	34,54 a
1	37,28 a	22,05 b
2	36,11 ab	33,32 a
3	38,56 a	36,32 a
4	32,12 b	31,10 a

Médias seguidas da mesma letra (na coluna) não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Tabela 7: Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola em função da condição do ensaio

Adesivo	Resistência ao cisalhamento (kgf/cm ²)	
	Condição seca	Condição úmida
Fenol-formaldeído (testemunha)	38,89 A	34,54 B
1	37,28 A	22,05 B
2	36,11 A	33,32 A
3	38,56 A	36,32 A
4	32,12 A	31,10 A

Médias seguidas da mesma letra (na linha) não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Os valores médios de resistência ao cisalhamento foram semelhantes entre os tratamentos, à exceção do adesivo 4, na condição seca, e do adesivo 1, na condição úmida. De modo geral, não se observou uma relação direta entre a resistência e a quantidade de lignina presente no adesivo.

O desempenho inferior observado para o adesivo 4, na condição seca, pode ser associado à sua alta viscosidade, pois, de acordo com Marra (1992), a viscosidade é um fator preponderante para determinação da performance dos adesivos. A alta viscosidade deste adesivo prejudicou sua fluidez, transferência e penetração na madeira, o que comprometeu o umedecimento da mesma, gerando uma linha cola denominada não-ancorada (BIANCHE, 2014), o que acarretou menor resistência.

Esperava-se que a presença da lignina Kraft nos adesivos lhes conferisse maior característica hidrofóbica, que seria evidenciada no ensaio realizado na condição úmida, porém os valores observados para este ensaio foram iguais à testemunha, à exceção do adesivo 1, cuja resistência ao cisalhamento foi inferior aos demais. Provavelmente devido à sua baixa viscosidade, pois, de acordo com Iwakiri (2005), adesivos de baixa viscosidade podem penetrar excessivamente na madeira, criando uma linha de cola faminta e, conseqüentemente, de baixa resistência.

Na Tabela 7, em uma comparação entre os ensaios realizados na condição seca e na condição úmida, foi observada diferença significativa para o adesivo fenol-formaldeído (testemunha) e também para o adesivo 1, ou seja, mesmo não conferindo maior resistência à água, quando comparados à testemunha, os adesivos com adição de lignina (a partir da fenolação de 30%) conferem resistência, em condição úmida, igual à resistência em condição seca. O caráter hidrofóbico da lignina conferiu maior resistência ao rompimento na linha de cola, semelhante à resistência das juntas coladas na condição seca.

O adesivo 3, apesar de ser igual aos demais, foi o que apresentou os maiores valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em ambas as condições, inclusive com resistência superior ao adesivo testemunha na condição úmida.

A partir dos resultados obtidos na caracterização dos adesivos e nos valores de resistência ao cisalhamento na linha de cola, optou-se por utilizar o adesivo 3 para o prosseguimento do trabalho, na confecção de painéis MDP, comparativamente aos painéis confeccionados com o adesivo lignina-fenol-formaldeído testemunha.

5.4.2. Falha na Madeira

Na Tabela 8 são apresentados os valores médios de falha na madeira, para as condições seca e úmida, em função dos tratamentos.

Tabela 8: Valores médios de falha na madeira em função dos tratamentos

Tratamento	Falha na madeira (%)	
	Condição seca	Condição úmida
Fenol-formaldeído (testemunha)		
1		
2	38 A	31 A
3		
4		
CV (%)	76,90	84,98

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Pelos resultados pode-se constatar que, mesmo havendo semelhanças entre alguns tratamentos, todos os adesivos com adição de lignina apresentaram, em termos numéricos, menor porcentagem de falha na madeira em relação ao adesivo fenol-formaldeído (testemunha), para as duas condições testadas. Não foi observado, porém, relação direta ou inversa com a quantidade de lignina adicionada ou com qualquer outra propriedade dos adesivos. Apesar de não constatadas diferenças significativas, numericamente todos os adesivos apresentaram maior percentual de falha na madeira na condição úmida, em detrimento da condição seca.

Conforme já mencionado anteriormente, altos valores observados para o percentual de falha na madeira são indicativos que a resistência da interface adesivo-madeira é mais alta que a resistência da própria madeira (ASTM, 2000). Porém, caso o percentual de falhas apresente um valor baixo, significa que a ruptura ocorre com tensões menores que a resistência da madeira (DELLA LUCIA e VITAL, 1981).

5.5. Propriedades Físicas dos Painéis

Os valores médios de umidade de equilíbrio higroscópico, densidade aparente, inchamento (após 2 e 24h) e absorção de água (após 2h e 24h) dos painéis MDP são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Propriedades físicas dos painéis MDP em função dos tratamentos

Tratamento (Adesivo)	UEH (%)	DA (g/cm ³)	Abs. (%) - 2h	Inch. (%) - 2h	Abs. (%) - 24h	Inch. (%) - 24h
Fenol-formaldeído	11,72 a	0,62 a	77,09 a	23,37 a	94,47 a	26,99 a

(testemunha)						
Adesivo 3	11,71 a	0,61 a	72,21 a	20,06 b	93,73 a	23,73 b
Norma	5-13	0,55-0,75	< 10	< 8	< 15	< 18

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente a 5% de significância; DA: densidade aparente; UEH: umidade de equilíbrio higroscópico; Inch: inchamento em espessura; Abs: absorção de água.

5.5.1. Umidade de equilíbrio higroscópico (UEH)

Os valores médios de umidade de equilíbrio higroscópico dos painéis estão dentro dos limites estabelecidos pela norma NBR 14810 (ABNT, 2002) para ambos os tratamentos, e não foram observadas diferenças significativas entre eles.

5.5.2. Densidade aparente

A densidade aparente dos painéis está dentro dos limites estabelecidos pela norma, sendo classificados como painéis de média densidade (0,59 a 0,80 g/cm³), de acordo com Iwakiri (2005), e não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos.

5.5.3. Absorção de água e inchamento em espessura

A absorção de água e o inchamento em espessura são propriedades físicas relacionadas com a estabilidade dimensional dos painéis, e dão uma ideia do comportamento dos mesmos quando em condições de umidade severa, sendo importantes, principalmente, para os painéis cuja utilização se dá em ambientes externos (MANCERA et al., 2011).

Todos os painéis produzidos neste estudo absorveram mais água que o estipulado pela norma, e também apresentaram inchamento superior ao limite estabelecido, para ambas as condições avaliadas.

Para a absorção de água e incremento em espessura, não foram observadas diferenças entre os tratamentos, porém, numericamente, os painéis produzidos com adesivo lignina-fenol-formaldeído apresentaram os menores percentuais em ambas as situações avaliadas.

Mancera et al. (2011) encontraram resultados semelhantes trabalhando com painéis de *Vitis vinifera* colados com adesivos naturais à base de lignina, e atribuíram a menor absorção e inchamento às cadeias de hidrocarbonetos apolares e aos anéis aromáticos presentes na molécula da lignina. Outra hipótese sugerida pelos mesmos autores é de que a lignina teria envolvido as paredes celulares da madeira constituinte

dos painéis, fazendo com que esta assumisse uma característica hidrofóbica, não permitindo a entrada da água.

Assim como no trabalho supracitado, os resultados encontrados neste estudo apontam a influência da presença da lignina na redução da quantidade de água absorvida e do inchamento dos painéis, o que torna favorável o incremento do adesivo com lignina Kraft.

5.6. Propriedades Mecânicas dos Painéis

Os resultados obtidos para os ensaios de tração perpendicular, flexão estática, arrancamento de parafuso e dureza Janka estão listados na Tabela 10.

Tabela 10: Propriedades mecânicas dos painéis produzidos

Adesivo	Tração perpendicular (kgf/cm ²)	MOR (kgf/cm ²)	MOE (kgf/cm ²)	Arrancamento de parafuso (kgf)	Dureza Janka (kgf/cm ²)
Fenol-formaldeído (testemunha)	2,3 b	69,11 a	3613,90 a	80,33 a	360,36 a
Adesivo 3	3,2 a	71,74 a	3624,60 a	82,67 a	252,78 a
Norma	> 3,60	> 120	> 16315	> 81,6	> 231,5

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente a 5 % de significância; MOR: módulo de ruptura à flexão estática; MOE: módulo de elasticidade à flexão estática.

Não houve efeito dos tratamentos sobre as propriedades mecânicas dos painéis de acordo com a análise de variância, excetuando-se, apenas, o ensaio de tração perpendicular.

5.6.1. Tração perpendicular

Observou-se, para tração perpendicular, que nenhum dos tratamentos atingiu ao mínimo estabelecido pela norma NBR 14810 (ABNT, 2002). No entanto, ressalta-se que o tratamento com lignina apresentou resistência significativamente superior à testemunha. Oliveira et al. (2007) afirmam que a resistência à ligação interna é considerada um dos melhores parâmetros para se medir a adesão entre as partículas de um painel, e salientam que este parâmetro é influenciado, sobretudo, pela distribuição uniforme do adesivo, pelo teor de sólidos do adesivo, pela densidade do painel e pela temperatura e pressão de prensagem.

Como neste experimento todas estas variáveis foram padronizadas, atribui-se a maior adesão entre as partículas destes painéis à: i) presença da lignina Kraft em sua

formulação que, segundo Mancera et al. (2011), é capaz de melhorar a adesão na interface fibra-fibra, formando ligações reticuladas entre elas, e preenchendo a descontinuidade entre as partículas; essas ligações reticuladas ocorrem devido à propriedade de transição vítrea da lignina, que se funde ao atingir 160 °C (FIGUEROA e MORAES, 2009), fluindo sobre a superfície das partículas e formando fortes ligações entre elas quando começa a ressolidificar (MANCERA et al, 2011); e ii) menor viscosidade do adesivo com lignina, que lhe conferiu alta eficiência nas funções de movimento e mobilidade no substrato (CARNEIRO, 2009), favorecendo a transferência, penetração, umedecimento e solidificação do adesivo, melhorando a adesão entre as partículas.

5.6.2. Flexão estática (MOR e MOE)

Os valores observados para os ensaios de módulo de ruptura e módulo de elasticidade à flexão estática, para ambos os tratamentos, não atenderam o valor mínimo estabelecido para a norma, apresentando valores extremamente baixos.

Salienta-se que, apesar de não existirem diferenças significativas, os valores médios de MOR obtidos para os painéis produzidos com o adesivo lignina fenol-formaldeído apresentaram-se superiores àqueles observados para a testemunha, e atribui-se esses resultados à menor viscosidade do adesivo utilizado.

5.6.3. Arrancamento de parafuso

O ensaio de arrancamento de parafuso é utilizado para avaliar o desempenho de um adesivo, pois essa propriedade está intimamente ligada à propriedade de ligação interna das partículas (OLIVEIRA, 2007). Carneiro et al. (2009) afirmam que a resistência dos painéis ao arranque do parafuso também está associada com o grau de adesão entre as partículas, pois, quanto maior for a resistência à ligação interna, maior será a força exigida para a retirada do parafuso.

Não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos para o ensaio de arrancamento de parafuso, porém, novamente, observaram-se valores médios superiores para o tratamento com adesivo à base de lignina, e somente este tratamento apresentou resultados que atenderam ao mínimo estabelecido pela norma.

5.6.4. Dureza janka

O método da dureza Janka consiste, basicamente, na determinação da tensão que, atuante em uma das faces de um corpo-de-prova prismático, produz a penetração de uma semiesfera de aço com área diametral de 1 cm² (XAVIER, 2008).

Não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos para a dureza Janka. Todos os painéis atenderam ao valor mínimo estabelecido pela norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993).

6. CONCLUSÕES

- É possível a utilização da lignina Kraft, extraída do licor negro pelo processo LignoBoost, como matéria prima ou como adicional na síntese de adesivos para madeira;
- O processo de fenolação é eficaz para solubilização da lignina Kraft;
- A utilização da lignina Kraft como componente de adesivos fenólicos é recomendada, em porcentagens de até 45% de substituição do fenol, na fenolação;
- A síntese de adesivos lignina-fenol-formaldeído a partir da substituição do fenol por lignina fenolada é possível e os adesivos produzidos atendem às condições de aplicabilidade;
- Ainda não foi possível relacionar todas as diferenças encontradas entre os tratamentos à quantidade de lignina Kraft presente em cada adesivo;
- Painéis confeccionados com o adesivo com lignina fenolada apresentam um comportamento mais hidrofóbico que as testemunhas;
- Painéis confeccionados com o adesivo com lignina fenolada tendem a valores superiores para todas as propriedades avaliadas;
- A adição de lignina Kraft em adesivos fenólicos e em painéis lhes confere características hidrofóbicas superiores às das respectivas testemunhas.

7. RECOMENDAÇÕES

- A continuidade dos estudos de síntese de adesivos fenólicos com adição de lignina Kraft, com ênfase na formulação adesiva, especialmente na relação metanol X lignina Kraft, de modo a estabelecer uma condição ótima entre estes componentes, visando aumentar a viscosidade do adesivo produzido;
- O estudo das demais variáveis pertinentes à síntese adesiva, como relação molar entre os constituintes e o tempo de cada etapa de reação, visando à produção de adesivos fenólicos à base de lignina Kraft com propriedades ainda mais semelhantes aos adesivos fenol-formaldeído, principalmente a viscosidade;
- Por fim, recomenda-se o estudo das demais reações de modificação da lignina Kraft, objetivando aumentar a reatividade da molécula e, conseqüentemente, o percentual de substituição do fenol na síntese adesiva.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. C.. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de pinus e paricá.** 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

ALONSO, M. V., OLIET, M., PEREZ, J. M., ECHEVERRIA, J. Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 419, n. 4, p. 535-538, Aug. 2011. Disponível em <<Goto ISI>://WOS:000223762400021>.

AMERICAN NATIONAL STANDARD - ANS. **Mat-formed wood particleboard:** specification ANSI/A 208.1.1993. Gaithersburg: National Particleboards Association, 1993. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Annual book of ASTM standards:** adhesives. Philadelphia, 1994. 600 p. D-3110. Standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards: adhesives:** D2339-98. Philadelphia, 2000. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1084-97:** Standard Test Methods for Viscosity for Adhesives. 1998.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Chapas de madeira aglomerada - métodos de ensaio.** ABNT NBR 14810-3. São Paulo: 2002.

BIANCHE, J. J.. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura.** 2014. 85 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

BIERMANN, Christopher J.. **HANDBOOK OF pulping and papermaking.** 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996. 754 p.

CARNEIRO, A. de C. O., VITAL, B. R., FREDERICO, P. G. U., CARVALHO, A. M. M. L., VIDAURRE, G. B. PROPRIEDADES DE CHAPAS DE AGLOMERADO FABRICADAS COM ADESIVO TÂNICO DE ANGICO-VERMELHO (*Anadenanthera peregrina*) E URÉIA-FORMALDEÍDO. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 33, n. 3, p.521-531, abr. 2009.

CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira. **EFEITO DA HIDRÓLISE ÁCIDA E SULFITAÇÃO DE TANINOS DE *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg., NAS PROPRIEDADES DOS ADESIVOS.** 2006. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

ÇETIN, N. S.; OZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production – I. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, 2002.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. Dissertação (Mestrado), UFPA, Belém, 2014.

FIGUEROA, M. J. M.; MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174, out./dez. 2009.

FOELKEL, C. Individualização das fibras da Madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft. 2009.

FOELKEL, C. Química dos processos de produção de celulose. Viçosa, MG. UFV, 1977. Apostila do Curso de Mestrado.

GOLDSCHMID, O. (1971). Ultravioleta Spectra. In: SARKANEM, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: Wiley-Interscience, p. 241-266, 1971.

GOMES, F. A. **Avaliação dos processos Kraft convencional e Lo-Solids para Madeira de *Pinus taeda***. Dissertação (Mestrado), ESALQ, Piracicaba, 2009.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. (1986). Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel** – revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel, ano XLVII, n. 8, p. 36-38, 1986.

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

HURTER, A.M. 1988. Utilization of annual plants and agricultural residues for the production of pulp and paper. **Proceedings of TAPPI Pulping Conference 1988**. New Orleans, LA, USA. Book 1. p. 139–160.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE FLORESTAS. Disponível em <<http://www.iba.org/pt/>>.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: Fupef. 254 p. 2005.

KHAN, M. A., ASHRAF, S. M., MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 6, p.485-493, 2004.

KOUISNI, L., FANG, Y., PALEOLOGOU, M., AHVAZI, B., HAWARI, J., ZHANG, Y., e WANG, X. Kraft lignin recovery and its use in the preparation of lignin-based phenol formaldehyde resins for plywood. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 7-8, p. 515-520, 2011.

LUONG, N. D., BINH, N. T. B., DUONG, L. D., KIM, D. O., KIM, D-S., LEE, S. H., KIM, B. J., LEE, Y. S., NAM, J-D. An eco-friendly and efficient route of lignin

extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. **Polymeres**, South Korea, v. 68, p. 879-890, 2012.

MANCERA, C., EL MANSOURI, N-E., VILASECA, F., FERRANDO, F., E SALVADO, J. (2011). The effect of lignin as a natural adhesive on the physico-mechanical properties of *Vitis vinifera* fiberboards. **BioRes.** 6(3), 2851-2860.

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

MARRA, A. A. **Technology of Wood Bonding – Principles in Practice**. New York, Van Nostrand Reinhold. 1992, p. 453-454.

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

MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. Carbondale: Southern Illinois University Press. v.1, 1974. 243 p.

NOBRE, Parquet (Org.). **Dureza Janka**. 2008. Disponível em: <<http://www.parquetnobre.com.br/dureza-janka/>>. Acesso em: 15 dez. 2015.

OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. (Eds.). Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro II. Vitória: Gráfica Aquarius, 2007, p 99-128.

PEREIRA, B. L. C. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Rev. Árvore**, [s.l.], v. 37, n. 3, p.567-576, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). DOI: 10.1590/s0100-67622013000300020.

PEREZ, J. M., OLIET, M., ALONSO, M. V., RODRÍGUES, F. Curo kinetics of lignina-novalac resin studied by isoconvencional methods. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 487, p. 39-42, 2009.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcell Dekker, 289p. 1994.

PIZZI, A; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. New York, 2003.

HAYGREEN, John G.; BOWYER, Jim L.. **Forest products and wood science: an introduction**. 2. ed. Iowa: Iowa State University Press, 1995. 500 p.

SANTOS, L. C., FERREIRA, J. C., CARVALHO, L. F., COUTINHO, M. C. M., LIMA, A. A., FREITAS, F. P., CARNEIRO, A. C. O., CARVALHO, A. M. M. L. Síntese e caracterização de adesivos fenol-formaldeído com adição de lignina residual. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA, 2015, Belo Horizonte. **Anais...** . Belo Horizonte: CBCTEM, 2015. v. 1, p. 56 - 67.

SCAN, Scandinavian Pulp, Paper, and Board Testing committee. (Finland, Norway and Sweden).

SILVA, F. A.. **Alternativa para redução do consumo de combustível fóssil em fábrica de celulose Kraft de eucalipto**. 2010. 37 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

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

SPEROTTO, Fernanda Queiroz. **A expansão do setor de celulose de mercado no Brasil: condicionantes e perspectivas**. 2014. Disponível em: <<http://revistas.fee.tche.br/index.php/indicadores/article/viewFile/3073/3475>>. Acesso em: 05 jan. 2016.

STATSOFT, I. N. C. **Statistica data analysis software system version 8.0**. Tulsa, USA 2007.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v.1.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI test methods T 245 cm-07: Silicates and silica in pulp (wet ash method). Atlanta: Tappi Technology Park, 2007. v.1.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI test methods T 211 om-93: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius. Atlanta: Tappi Technology Park, 1993. v.1.

VENTAKESH, V.; NGUYEN, X.N. Evaporation and concentration of black liquor. In: HOUGH, G.W. (5) **Chemical recovery in the alkaline pulping process**. Atlanta: Tappi Press, 1985. 312p.

WALLIS A. F. A, WEARNE R. H., WRIGHT P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Tappi Journal**, 1996. 49(4): p. 258-262.

XAVIER, Rafael Borba Lopes. **AVALIAÇÃO DA DUREZA JANKA, DENSIDADE E ESTABILIDADE DE QUATRO ESPÉCIES DE Eucalyptus IMPLANTADAS NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**. 2008. 21 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008. Disponível em: <http://www.if.ufrj.br/inst/monografia/2008II/Monografia_RafaelBorba.pdf>. Acesso em: 18 dez. 2015.

ZANUNCIO, A. J. V., COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de Eucalipto. **Rev. Árvore**, v. 35, n. 2, p.341-347, abr. 2011.