

THAMIRYS ANDRADE LOPES

**NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT PARA MODIFICAÇÃO DO ADESIVO
UREIA-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA**

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

Orientador: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

Coorientadores: Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Iara Fontes Demuner

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

L864n
2022
Lopes, Thamirys Andrade, 1993-
Nanopartículas de lignina kraft para modificação do adesivo
ureia-formaldeído para colagem de madeira / Thamirys Andrade
Lopes. – Viçosa, MG, 2022.
1 tese eletrônica (149 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Florestal, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.200>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Painéis de madeira. 2. Indústria de móveis.
3. Nanotecnologia. 4. Liofilização. I. Carneiro, Angélica de
Cássia Oliveira, 1974-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-Graduação em Ciência Florestal. III. Título.

CDO adapt. CDD 22. ed. 634.986

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

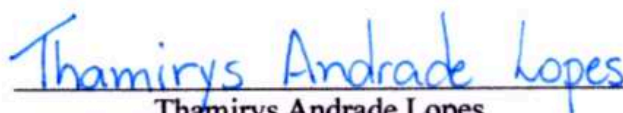
THAMIRYS ANDRADE LOPES

**NANOPARTÍCULAS DE LIGNINA KRAFT PARA MODIFICAÇÃO DO ADESIVO
UREIA-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA**

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

APROVADA: 24 de fevereiro de 2022.

Assentimento:



Thamirys Andrade Lopes
Autora



Angélica de Cássia Oliveira Carneio
Orientadora

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelos dons da sabedoria, fé, paciência e discernimento que foram de suma importância, durante esses anos, para que eu pudesse chegar até aqui.

À minha família, em especial aos meus pais, José Maria e Marlúcia, pelo apoio incondicional durante essa jornada, nunca me deixando desistir diante dos obstáculos, mesmo estando longe. À minha irmã, Thaynara, pela paciência e companheirismo de sempre.

Ao meu noivo, Carlos Alberto, por ter encarado o desafio de ficar esse tempo todo longe, e por todo amor e paciência durante esse período.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, juntamente com seus professores, por terem me proporcionado a oportunidade de aprendizado, crescimento pessoal e profissional.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo financiamento do projeto.

À minha querida orientadora professora Angélica de Cássia Oliveira Carneiro (Cassinha), pela orientação, amizade, carinho, por ser exemplo pessoal e profissional e pela confiança depositada em mim em todos esses anos de trabalho juntas.

Ao professor Gustavo Henrique Denzin Tonoli e à professora Iara Fontes Demuner pela coorientação, pela disposição em esclarecer dúvidas que surgiram ao longo da execução desse trabalho.

Aos Laboratórios de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), Nanotecnologia e Celulose e Papel (LCP), pela estrutura disponível, essencial para a realização do meu projeto.

Aos técnicos do LAPEM e LCP, que me auxiliaram na realização do trabalho, em especial ao Lawrence, Fernanda, Braulio, Édna, Chico Bezerra, Éder, Leila e Marcela Coura.

Às amigas de Campo Belo e às que fiz em Viçosa, em especial Thaynara, minha querida estagiária, e aos demais colegas do LAPEM/LPM e LCP, que sempre confiaram em mim e sempre me impulsionaram, me fazendo acreditar que eu era capaz de alcançar meus sonhos.

Às empresas Placas do Brasil, Suzano e Klabin pelo fornecimento dos materiais utilizados no estudo.

Meu muito obrigada a todos!

RESUMO

LOPES, Thamirys Andrade, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Nanopartículas de lignina kraft para modificação do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira.** Orientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Coorientadores: Gustavo Henrique Denzin Tonoli e Iara Fontes Demuner.

Estudos envolvendo adesivos para colagem de madeira tem ganhado destaque em todo mundo. Esse fato é explicado pela necessidade de tentar substituir matérias primas de origem fóssil por aquelas de origem natural para obtenção de adesivos sustentáveis, e pelo fato de que alguns desses adesivos, como é o caso da ureia-formaldeído, que apesar de ser o mais utilizado na indústria moveleira para fabricação de painéis de madeira, pelo seu baixo custo e facilidade de uso, terem baixa resistência à umidade, além de emitirem formaldeído. Nesse sentido, no “Capítulo 1”, buscou-se levantar os principais materiais, em escala nanométrica, com potencial para modificação e síntese de adesivos ureia-formaldeído para madeira, de modo a contribuir de forma significativa para melhorar a qualidade dos produtos fornecidos pela indústria moveleira. No “Capítulo 2”, foi abordado sobre a obtenção e caracterização de nanolignina kraft de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.* e a adição de suspensões aquosas contendo essas nanoligninas e seus efeitos nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído comercial. No “Capítulo 3” foi realizada a secagem dessas suspensões de nanolignina, por meio do processo de liofilização, e estas foram adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído comercial, em diferentes proporções e então suas propriedades reológicas e mecânicas foram avaliadas. Além disso, foi realizada também a quantificação da emissão de formaldeído pelas formulações adesivas. Por fim, no “Capítulo 4” foram sintetizados adesivos ureia formaldeído contendo nanolignina em diferentes porcentagens e então foram avaliadas as propriedades adesivas, além da quantificação da emissão de formaldeído. Dentre as conclusões desse estudo, destacam-se: (i) Um dos principais desafios enfrentados tem sido promover a melhora integrada das propriedades adesivas bem como das propriedades dos painéis produzidos com esses adesivos, assim como a utilização de nanomateriais renováveis. (ii) Foi possível a obtenção das nanopartículas de lignina pelo método escolhido e, em geral, adição de suspensão aquosa de nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído ocasionou piora das propriedades do mesmo. (iii) A adição de nanoligninas liofilizadas ao adesivo ureia-formaldeído, em geral, promoveu a melhora da resistência mecânica de algumas formulações adesivas em até 10% e a redução da emissão de formaldeído em até 50%. (iv) A adição de nanoligninas liofilizadas à síntese do

adesivo ureia-formaldeído, em geral, promoveu a melhora da resistência mecânica de algumas formulações adesivas em até 13% e a redução da emissão de formaldeído em até 75%.

Palavras-chave: Painéis de madeira. Indústria de móveis. Nanomateriais. Liofilização.

ABSTRACT

LOPES, Thamirys Andrade, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2022. **Kraft lignin nanoparticles for modification of the urea-formaldehyde adhesive for wood bonding.** Advisor: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Co-advisors: Gustavo Henrique Denzin Tonoli and Iara Fontes Demuner.

Studies involving adhesives for wood bonding have gained prominence worldwide. This fact is explained by the need to try to replace raw materials of fossil origin with those of natural origin to obtain sustainable adhesives, and by the fact that some of these adhesives, such as urea-formaldehyde, despite being the most used in furniture industry for the manufacture of wood panels, due to their low cost and ease of use, they have low resistance to humidity, in addition to emitting formaldehyde. In this sense, in "Chapter 1", we sought to survey the main materials, on a nanometer scale, with the potential for modification and synthesis of urea-formaldehyde adhesives for wood, in order to contribute significantly to improving the quality of the products supplied by the company. furniture industry. In "Chapter 2", it was discussed about obtaining and characterizing kraft nanolignin from *Pinus* sp. and *Eucalyptus* sp. and the addition of aqueous suspensions containing these nanolignins and their effects on the properties of commercial urea-formaldehyde adhesive. In "Chapter 3", these nanolignin suspensions were dried through the lyophilization process, and they were added to the commercial urea-formaldehyde adhesive, in different proportions, and then their rheological and mechanical properties were evaluated. In addition, the quantification of formaldehyde emission by the adhesive formulations was also performed. Finally, in "Chapter 4", urea formaldehyde adhesives containing nanolignin in different percentages were synthesized and then the adhesive properties were evaluated, in addition to the quantification of formaldehyde emission. Among the conclusions of this study, the following stand out: (i) One of the main challenges faced has been to promote the integrated improvement of the adhesive properties as well as the properties of the panels produced with these adhesives, as well as the use of renewable nanomaterials. (ii) It was possible to obtain lignin nanoparticles by the chosen method and, in general, the addition of an aqueous suspension of nanolignins to the urea-formaldehyde adhesive caused a worsening of its properties. (iii) The addition of lyophilized nanolignins to the urea-formaldehyde adhesive, in in general, promoted an improvement in the mechanical strength of some adhesive formulations by up to 10% and a reduction in formaldehyde emission by up to 50%. (iv) The addition of lyophilized nanolignins to the synthesis of urea-

formaldehyde adhesive, in general, promoted an improvement in strength mechanics of some adhesive formulations by up to 13% and the reduction of formaldehyde emission by up to 75%.

Keywords: Wood panels. Furniture industry. Nanomaterials. Lyophilization.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: NANOMATERIAIS UTILIZADOS NA MODIFICAÇÃO E SÍNTESE DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. O adesivo ureia-formaldeído e suas propriedades	17
2.2. A problemática da emissão de formaldeído	23
2.3. Aplicação de nanomateriais em adesivo ureia-formaldeído	31
2.4. Ligninas e suas características	34
2.5. Nanopartículas de lignina	41
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	46
REFERÊNCIAS	47
 CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLIGNINA KRAFT E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO	61
1. INTRODUÇÃO.....	63
2. OBJETIVOS	64
2.1. Objetivo geral	64
2.2. Objetivos específicos	65
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	65
3.1. Obtenção e caracterização das ligninas e nanoligninas kraft.....	65
3.2. Planejamento das análises.....	65
3.3. Descrição das análises	66
3.3.1. Adição de nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído comercial	67
3.3.2. Propriedades dos adesivos	67
3.3.3. Resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas.....	68
3.3.3.1. Produção de juntas coladas	68
3.3.3.2. Resistência ao cisalhamento	69
3.4. Delineamento experimental	69
3.4.1. Propriedades das ligninas e nanoligninas	69
3.4.2. Efeito da adição de nanoligninas nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1. Caracterização das ligninas kraft e nanoligninas	70
4.2. Caracterização dos adesivos aditivados com nanoligninas kraft de pinus e eucalipto. 80	

5. CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS	92

CAPÍTULO 3 – NANOLIGNINA KRAFT PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DE FORMALDEÍDO DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO

1. INTRODUÇÃO.....	99
2. OBJETIVOS	100
2.1. Objetivos específicos	100
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	101
3.1. Planejamento das análises.....	102
3.1.1. Adição de nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído.....	103
3.1.2. Propriedades dos adesivos	103
3.1.3. Resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas.....	104
3.1.3.1. Produção de juntas coladas	104
3.1.3.2. Resistência ao cisalhamento	105
3.1.4. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos	105
3.2. Delineamento experimental	107
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
4.1. Caracterização do adesivo ureia-formaldeído aditivado com nanolignina kraft de pinus e eucalipto liofilizadas	107
4.2. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos	117
5. CONCLUSÕES	120
REFERÊNCIAS	121

CAPÍTULO 4 – SÍNTESE DE ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO COM NANOLIGNINA KRAFT E SEUS EFEITOS NA EMISSÃO DE FORMALDEÍDO

1. INTRODUÇÃO.....	126
2. OBJETIVOS	127
2.1. Objetivos específicos	127
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	127
3.1. Planejamento das análises.....	129
3.2. Síntese dos adesivos.....	130
3.2.1. Síntese do adesivo ureia-formaldeído (testemunha).....	130
3.2.2. Síntese dos adesivos ureia-nanolignina-formaldeído	130
3.2.3. Propriedades dos adesivos	131
3.2.4. Resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas.....	132
3.2.4.1. Produção de juntas coladas	132

3.2.4.2. Resistência ao cisalhamento	133
3.2.5. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos	133
3.3. Delineamento experimental	134
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	135
4.1. Caracterização dos adesivos sintetizados com nanolignina kraft de pinus e eucalipto liofilizadas.....	135
4.2. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos	145
5. CONCLUSÕES	149
REFERÊNCIAS	150

CAPÍTULO 1: NANOMATERIAIS UTILIZADOS NA MODIFICAÇÃO E SÍNTESE DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA

RESUMO

Na indústria moveleira, 90% dos painéis de madeira tais como *Medium Density Particleboard* (MDP), *Medium Density Fiberboard* (MDF) e aglomerado, são produzidos tendo o adesivo ureia-formaldeído como aglutinante da madeira. Apesar do seu baixo custo e facilidade de uso, esse adesivo possui baixa resistência à umidade, emite formaldeído em condições de alta umidade relativa, além de possuir menor resistência mecânica quando comparado a outros adesivos sintéticos utilizados na indústria de móveis, como por exemplo o fenol-formaldeído, e provém de fontes não renováveis. Buscando encontrar substitutos das matérias-primas fósseis por recursos renováveis, visando minimizar os problemas com relação à emissão de formaldeído e melhorar as propriedades dos adesivos, pesquisas vêm sendo desenvolvidas, principalmente no que diz respeito à adição de materiais, sejam eles na macro, micro ou nanoescala. Nesse sentido, nessa revisão buscou-se levantar os principais materiais, em escala nanométrica, com potencial para modificação e síntese de adesivos ureia-formaldeído para madeira, de modo a contribuir de forma significativa para melhorar a qualidade dos produtos fornecidos pela indústria moveleira. Um dos principais desafios enfrentados tem sido promover a melhora integrada das propriedades adesivas bem como das propriedades dos painéis produzidos com esses adesivos, assim como a utilização de nanomateriais renováveis, que não aumentem o custo nem altere bruscamente o processo produtivo tanto dos adesivos quanto dos painéis de madeira. Foi observado que a nanolignina já vem sendo empregada em pesquisas com adesivo fenol-formaldeído, bem como outras tantas aplicações mencionadas ao decorrer deste capítulo, promovendo melhoria dos adesivos contendo esse nanomaterial, com relação à resistência mecânica, estabilidade térmica e emissão de formaldeído. Como oportunidade, tem-se o estudo da lignina em nanoescala para síntese e modificação do adesivo ureia-formaldeído, visando sua melhoria em relação a resistência à umidade e emissão de formaldeído, visto que os mesmos apresentam ainda esses gargalos, apesar dos esforços de muitos pesquisadores nos últimos anos.

Palavras-chave: Painéis de madeira. Nanotecnologia. Emissão formaldeído.

ABSTRACT

In the furniture industry, 90% of wood panels, such as MDF, MDP and chipboard, are produced with the urea-formaldehyde adhesive as a wood binder. Despite its low cost and ease of use, this adhesive has low resistance to moisture, emits formaldehyde in conditions of high relative humidity, in addition to having less mechanical resistance when compared to other synthetic adhesives used in the furniture industry, such as phenol -formaldehyde, and comes from non-renewable sources. Seeking to find substitutes for fossil raw materials for renewable resources, aiming to minimize the problems related to the formaldehyde emission and improve the properties of adhesives, research have been developed, mainly with regard to the addition of materials, be they in macro, micro or nanoscale. In this sense, this review sought to survey the main materials, on a nanoscale, with the potential for modification and synthesis of urea-formaldehyde adhesives for wood, in order to contribute significantly to improving the quality of products supplied by the furniture industry. One of the main challenges faced has been to promote the integrated improvement of the adhesive properties as well as the properties of the panels produced with these adhesives, as well as the use of renewable nanomaterials, which do not increase the cost or abruptly change the production process of both adhesives and panels. wooden. It was observed that nanolignin has already been used in research with phenol-formaldehyde adhesive, as well as many other applications mentioned throughout this chapter, promoting improvements in adhesives containing this nanomaterials with respect to mechanical resistance, thermal stability and formaldehyde emission. As an opportunity, it is possible to study lignin at the nanoscale for synthesis and modification of the urea-formaldehyde adhesive, aiming at improving this adhesive with respect to moisture resistance and formaldehyde emission.

Keywords: Wood panels. Nanotechnology. Formaldehyde emission.

1. INTRODUÇÃO

A ureia-formaldeído pertence ao grupo dos adesivos sintéticos termofixos, os quais são convertidos a um estado físico-químico irreversível quando são submetidos às reações químicas na presença ou não do calor, sendo o mais utilizado na fabricação de painéis de madeira, principalmente MDP, MDF e aglomerados (SOUZA, 2017; LENGOWSKI et al., 2019).

Em comparação com outros adesivos, a ureia-formaldeído possui vantagens que incluem o baixo custo, facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura, requer baixas temperaturas de cura, é solúvel em água e, após curada tem excelentes propriedades térmicas, além de ser incolor. No entanto, é obtida de fonte não renovável, emite formaldeído em condições de alta umidade relativa e possui baixa resistência à umidade (FERREIRA, 2017).

A utilização do adesivo ureia-formaldeído tem alguns gargalos ambientais e de saúde humana, principalmente devido aos problemas relacionados com o formaldeído livre (como a característica de inflamabilidade e ser pertencente à classe de substâncias cancerígenas). Devido a esse problema, alguns países já utilizam normas, algumas bastante rígidas, com os critérios e métodos de testes para quantificar a emissão e os limites de formaldeído, assim como as classes de concentração nos painéis de madeira reconstituída (LESSMANN, 2008; ZHANG et al., 2018).

Portanto, para tornar o adesivo ureia-formaldeído um produto “ambientalmente correto” e menos nocivo ao homem, faz-se necessário modificá-lo, de modo a garantir a segurança para os usuários e para o meio ambiente. Essas modificações podem ser alcançadas durante a sua síntese ou por meio das variáveis dos processos como adição de cargas e aditivos, pH, relação molar, tempo e temperatura de prensagem, catalisadores entre outros.

Nesse sentido, as matérias-primas em escala nanométrica surgem como alternativa, uma vez que a sua aplicação permite a fabricação ou modificação de produtos objetivando a melhoria das suas propriedades (VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011), uma vez que os nanomateriais possuem propriedades melhores quando comparados aos materiais que lhe deram origem, tais como, maior rigidez e resistência mecânica, grande área superficial, alta reatividade, melhor dispersividade e baixa abrasividade (BORGES et al., 2010; MANGALAN et al., 2009).

Em pesquisas relacionadas à adesivos para colagem de madeira, seja ela sólida ou no formato de partículas/fibras para produção de painéis, o uso de nanofibras/nanopartículas oriundas de diversas fontes, vem sendo alvos de muitos estudos na tentativa de reduzir ou até mesmo sanar esses problemas existentes com o adesivo ureia-formaldeído. Como resultados,

foram verificados em alguns desses estudos, a diminuição da emissão de formaldeído, melhoria no desempenho de colagem como redução de fissuras presentes na linha de cola e aumento na resistência ao cisalhamento, redução do tempo de cura, menor absorção de água, dentre outras, utilizando principalmente nanofibras e nanocristais de celulose (MESQUITA et al., 2018; KHANJANZADEH et al., 2019; HAFEZ; TAJVIDI, 2020), nanoargilas (REIS, 2018; ISMITA et al., 2019), nanosílica (BARDAK et al., 2018; DJIPOROVIĆ-MOMČILOVIĆ et al., 2018). Além desses estudos, foi também encontrado pesquisas abordando o uso de nanopartículas de lignina, porém em adesivo fenol-formaldeído, em que foram observados aumento da resistência mecânica e diminuição da emissão de formaldeído. (CHEN et al., 2019; YANG et al., 2019).

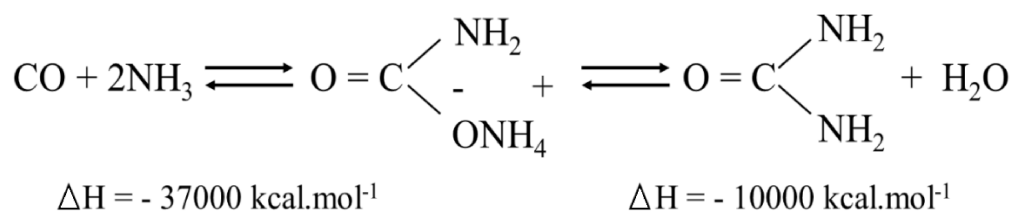
Diante do exposto, esse capítulo de revisão teve como objetivo abordar os problemas ainda existentes na utilização do adesivo ureia-formaldeído e destacar a importância de se empregar materiais em nanoescala, na síntese e modificação deste adesivo, visando melhorar suas propriedades e reduzir a emissão de formaldeído.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

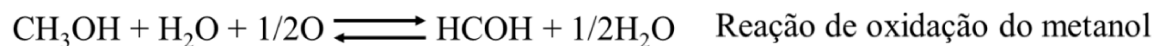
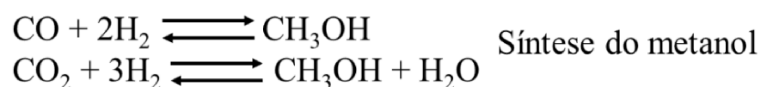
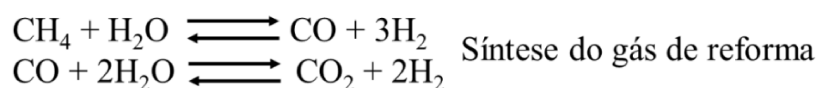
2.1. O adesivo ureia-formaldeído e suas propriedades

Os adesivos de ureia-formaldeído, são classificados como termofixos ou termoendurecedores e caracterizados por serem de baixo custo, fácil manuseio, incolor e por possuírem várias condições de cura. Eles são, há décadas, os adesivos mais utilizados na fabricação de painéis de madeira, porém, são provindos de fontes não-renováveis, emitem formaldeído e possuem baixa resistência mecânica e baixa durabilidade em condições de alta umidade (FERREIRA, 2017; LENGOWSKI et al., 2019).

A partir da síntese controlada da ureia em 1828 por Wohler, por meio do aquecimento do cianato de amônio (Figura 1) e do formol (metanol) em 1859 por Butlerov, por acidente quando tentava sintetizar metilenoglicol (Figura 2), em 1880 Tollens iniciou os primeiros estudos de condensação entre esses dois compostos químicos, sendo lançada a primeira patente de ureia-formaldeído para uso comercial em 1887 por Goldschmidt, sendo principal aplicação a fabricação de peças por moldagem (KATSUKAKE, 2009).

Figura 1 – Reação de síntese da ureia

Fonte: SHREVE et al. (1997).

Figura 2 – Reação de síntese do formol

Fonte: MEYER (1979).

Após a Segunda Guerra Mundial, com a escassez de madeira, foi criada na Alemanha a primeira fábrica de painéis de aglomerado produzidos com a ureia-formaldeído, dentre outras, impulsionando pesquisas relacionadas a esse adesivo. A primeira investigação sistemática foi realizada por Hamburger e Einhorn, que foram capazes de isolar os produtos intermediários importantes para a formação do adesivo ureia-formaldeído, monometilolureia e dimetilolureia. Outros intermediários foram isolados e estudados por um inglês, Dixon, em 1918. Isso resultou numa série de desenvolvimentos que, finalmente, levou os novos e importantes adesivos termoendurecíveis, que foram chamados de "ureia-formaldeído", serem reconhecidos comercialmente (NOCANDA, 1998).

Desde então surgiram estudos relacionados a aditivos, cargas, catalisadores, razões molares de formaldeído/ureia (F:U), substituição de solventes, emissão de formaldeído, tempo e temperatura de prensagem, dentre outros, na tentativa de melhorar as propriedades desse adesivo.

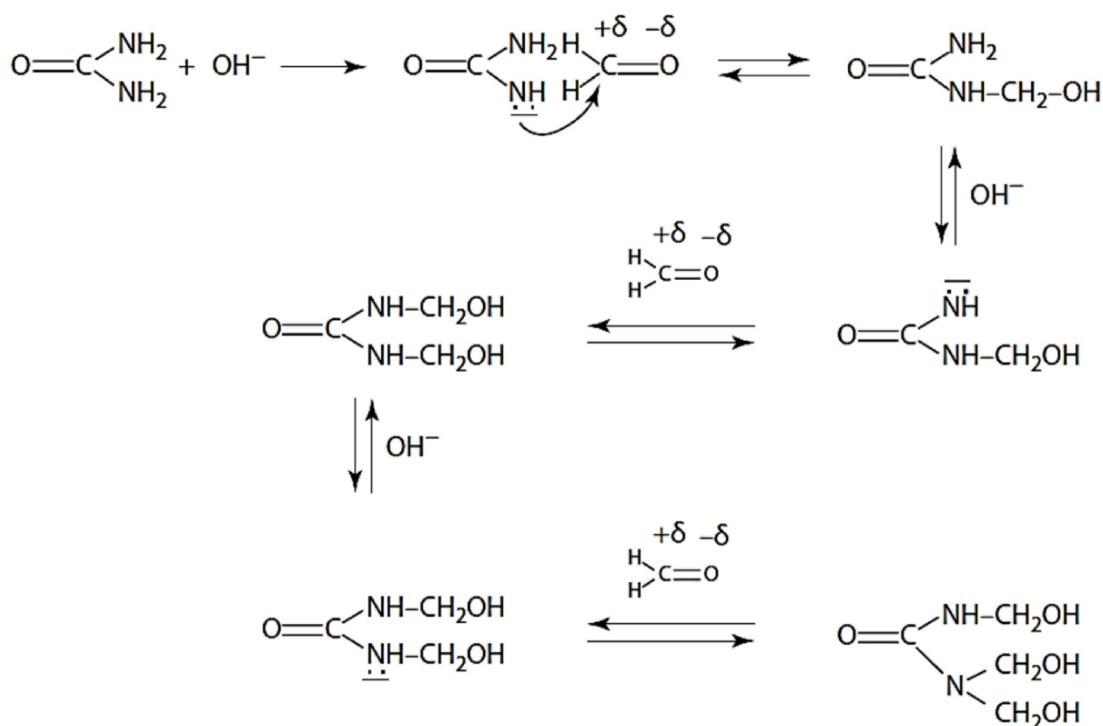
A síntese do adesivo ureia-formaldeído deve ser feita em condições rigorosamente controladas para se obter a formulação final com viscosidade, pH e razão molar desejada. Isso ocorre devido à dependência do processo reacional com relação a diversos fatores, tais como pH, concentração, temperatura, relação molar, sequência de reações, tempo, dentre outros. Com

o passar dos anos o adesivo ureia-formaldeído tem sido reformulado, de modo a cumprir com requisitos ambientais, cada vez mais exigentes, a exemplo da redução da razão molar formaldeído/ureia visando minimizar a emissão do formaldeído (MATOS, 2012).

A reação entre ureia e formaldeído que resulta no grupo hidroximetilol, pode ocorrer tanto em meio ácido, em que a reação provavelmente se dá via formação de carbocátions e em meio básico, em que o mecanismo envolve o ataque do grupo amino pela base, que por sua vez ataca o metilenoglicol formando as hidroximetilas (KATSUKAKE, 2009).

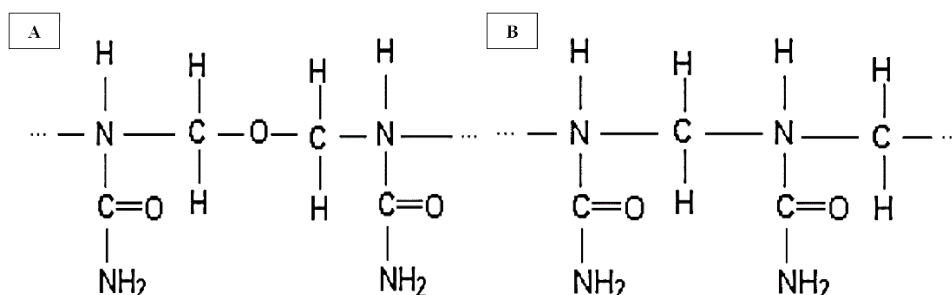
De modo geral, a reação entre a ureia e o formaldeído para síntese do adesivo ureia-formaldeído é complexa e dividida em três etapas a saber:

1ª ETAPA: HIDROXIMETILAÇÃO – ocorre a reação entre a ureia e o formaldeído, em pH alcalino (8-9), e temperatura entre 80 e 100°C, com a adição de até três moléculas de formaldeído à uma molécula de ureia, resultando nas hidroximetilureias (Figura 3). Nesta etapa formam-se também produtos secundários como acetais, hemiacetais e produtos da reação de esterificação (DUNKY, 1998). Segundo Lessmann (2008), uma tetra-substituição, que resultaria na tetra-hidroximetilureia nunca foi identificada. Este fato pode estar relacionado provavelmente por impedimentos estéricos. Um fator importante nesta etapa é a relação molar, onde geralmente, a relação F:U utilizada pela indústria situa-se entre 1,60 e 2,60 para as etapas de hidroximetilação e condensação, respectivamente. Vale salientar que o pH alcalino favorece a formação de ligações metileno-éter [-CH₂-O-CH₂-] entre hidroximetilureias, que podem posteriormente sofrer rearranjo formando ligações metileno [-CH₂-], liberando moléculas de formol (KATSUKAKE, 2009).

Figura 3 – Hidroximetilação da ureia em presença de bases

Fonte: PIZZI; MITTAL (2018).

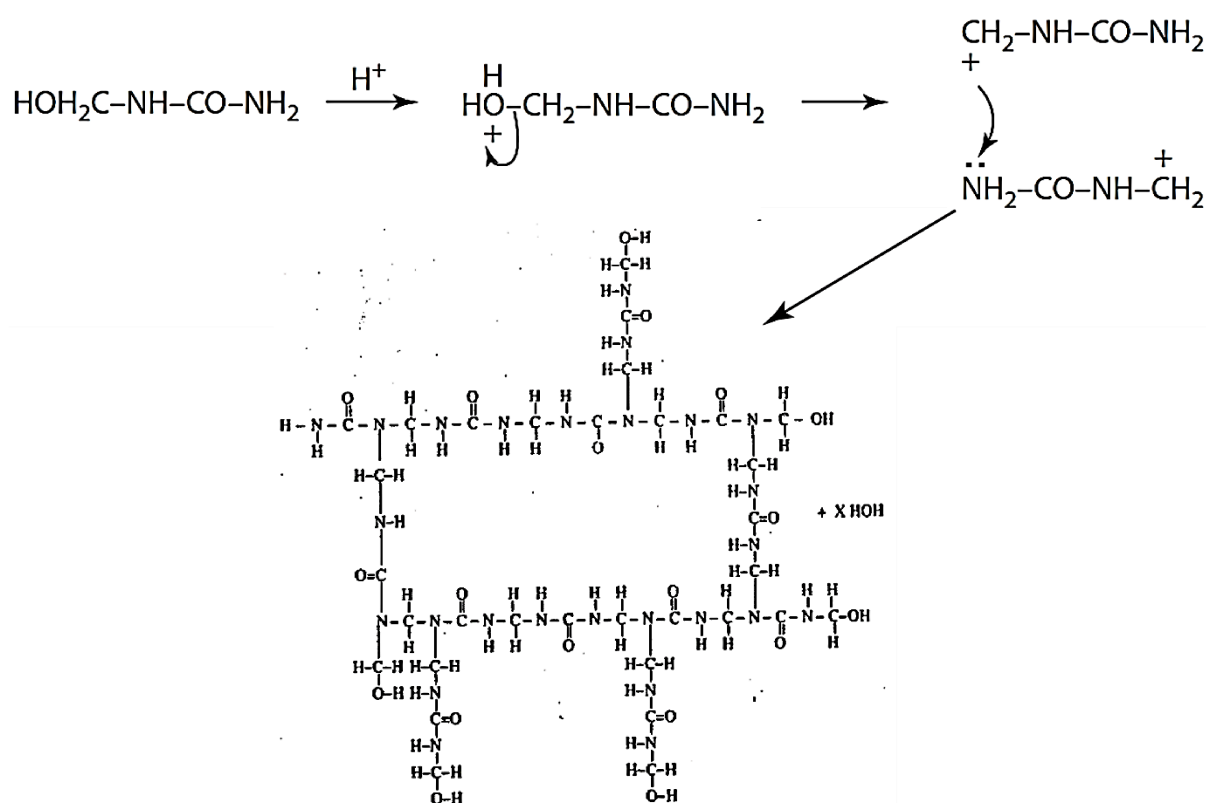
2ª ETAPA: CONDENSAÇÃO – nessa etapa, o pH da suspensão é reduzido a ácido (5,5-2), a uma temperatura entre 90 e 95°C, em que serão formadas ligações de metileno ($-\text{CH}_2-$) e metileno-éter (Figura 4) entre as unidades de ureia resultando em moléculas poliméricas de ureia-formaldeído com médio a alto peso molecular e na liberação de formaldeído livre e água como subproduto (MARQUES, 2014). A reação vai decorrer até ser atingida a viscosidade pretendida, momento em que a reação é interrompida; caso contrário formaria o polímero em sua forma sólida e rígida (PIZZI; MITTAL, 1994).

Figura 4 – Formação das ligações de metileno-éter (A) e metileno (B)

Fonte: PIZZI; MITTAL (1994).

3ª ETAPA: ADIÇÃO DE UREIA – nessa etapa, o pH da reação é ajustado para levemente alcalino, onde a ureia adicionada reage com o formaldeído livre produzindo mais metilolureias, objetivando diminuir a emissão de formaldeído, principalmente, durante a fabricação dos painéis de madeira, além disso, aumenta a vida útil do adesivo (MARQUES, 2014). A relação molar F:U final varia tipicamente entre 1,00 e 1,80. Por fim, o excesso de água é eliminado pela destilação à vácuo até uma concentração de sólidos de 64-65% (Figura 5) (PIZZI, MITTAL, 1994).

Figura 5 – Adesivo de ureia formaldeído polimerizado



Fonte: Adaptado de PIZZI; MITTAL (2018).

Depois de polimerizados, os adesivos de ureia-formaldeído podem ser hidrolisados se em contato com água ou condições de alta umidade relativa, em função da sua estrutura molecular, devido à deterioração de suas ligações aminometilênicas, ou seja, entre o nitrogênio da molécula de ureia e o carbono das ligações de metileno, especialmente à altas temperaturas, tendo como resultado perda de resistência e liberação de formaldeído (MYERS, 1981).

Na literatura são encontradas algumas formulações para síntese do adesivo ureia-formaldeído que podem diferenciar entre si em relação ao controle dos processos envolvidos

na reação, como o pH, tempo e temperatura, razão molar F:U, entre outros. Muitas dessas formulações para a síntese do adesivo ureia-formaldeído, se baseiam nos trabalhos de Kim (1999), Kim (2000), Kim (2001), Kim et al. (2001) e Kim et al. (2003). Nestes estudos, os autores destacaram os resultados obtidos na análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN ^{13}C), no tempo de armazenamento do adesivo, nos resultados de MOE e MOR de alguns painéis confeccionados e na emissão de formaldeído de cada formulação adesiva. A partir daí, novos estudos foram realizados conforme resumido na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades de adesivos ureia-formaldeído sintetizados em escala laboratorial

Referências	Propriedades adesivas				
	Razão molar (F:U)	pH	Viscosidade (cP)	Teor de sólidos (%)	Gel-time (s)
No; Kim (2004)	1,15	8,5	340	61,3	88
Park; Lee; Park (2008)	1,0	8,0	160	54,5	(-)
	1,2		254	53,3	
	1,4		248	51,7	
	1,6		240	50,1	
	1,0		248	57,6	201
Park, Jeong (2011)	1,2	8,0	250,7	54,9	168
	1,4		256	54,1	72
	1,6		327,3	52,5	51
	1,1		235	56,6	96
Zhang et al. (2013)	1,48 ¹	7,8	100	48	133
	1,26 ¹	9,1	46	50,7	61
	1,26 ²	8,5	250	50,2	66
	1,48 ²	(-)	(-)	(-)	(-)
	1,48 ²	(-)	(-)	(-)	(-)

(-) Não reportado

¹Tempo de condensação: 10 minutos

²Tempo de condensação: 20 minutos

Fonte: O Autor.

Ao longo do processo de síntese do adesivo, diferentes condições de reação e modo de preparo podem ser manipuladas, fornecendo uma variedade de adesivos ureia-formaldeído, como observado na Tabela 1. Na maioria dos estudos, foi alterada a razão molar F:U das formulações, que resultaram em propriedades distintas entre elas.

Em relação às formulações industriais, as mesmas possuem sigilo quanto a descrição da síntese, limitando muitas vezes as pesquisas para a melhoria do desempenho dos adesivos. Com isso, muitos estudos são realizados para avaliar a qualidade das sínteses adesivas e definir procedimentos e controle das etapas de síntese que resultem em adesivos com elevada qualidade (FERREIRA, 2017).

2.2. A problemática da emissão de formaldeído

O formaldeído, representado pela fórmula molecular CH_2O , é um composto químico simples, que, na forma de gás, é incolor à temperatura ambiente, inflamável e, em mistura com o ar, pode resultar em reações, as quais podem ocasionar explosão em determinadas concentrações. É solúvel em água, álcool e outros solventes polares, mas quase insolúvel em solventes não polares. Soluções aquosas de concentração entre 35 e 50% são normalmente usadas para seu transporte e uso (MARUTZKY, 2018). Algumas das suas propriedades estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do formaldeído

Propriedade	Valor / descrição
Peso molecular	30,03 g.mol ⁻¹
Forma a 20°C	Gás
Temperatura de ebulição	-21 °C
Temperatura de fusão	-92 °C
Densidade	0,815 g.cm ⁻³
Solubilidade	Água, álcool, éter e acetona
pH	2,8 – 4,0 (H ₂ O, 20 °C)
Formas	Solução aquosa (metilenoglicol), paraformaldeído e trioxano.

Fonte: MARUTZKY (2018).

A Organização Mundial da Saúde incorporou o formaldeído à classe de substâncias cancerígenas. A emissão de formaldeído tem efeitos negativos na saúde humana devido a fatores como concentração no ambiente e duração da exposição (LEWIS, 2019).

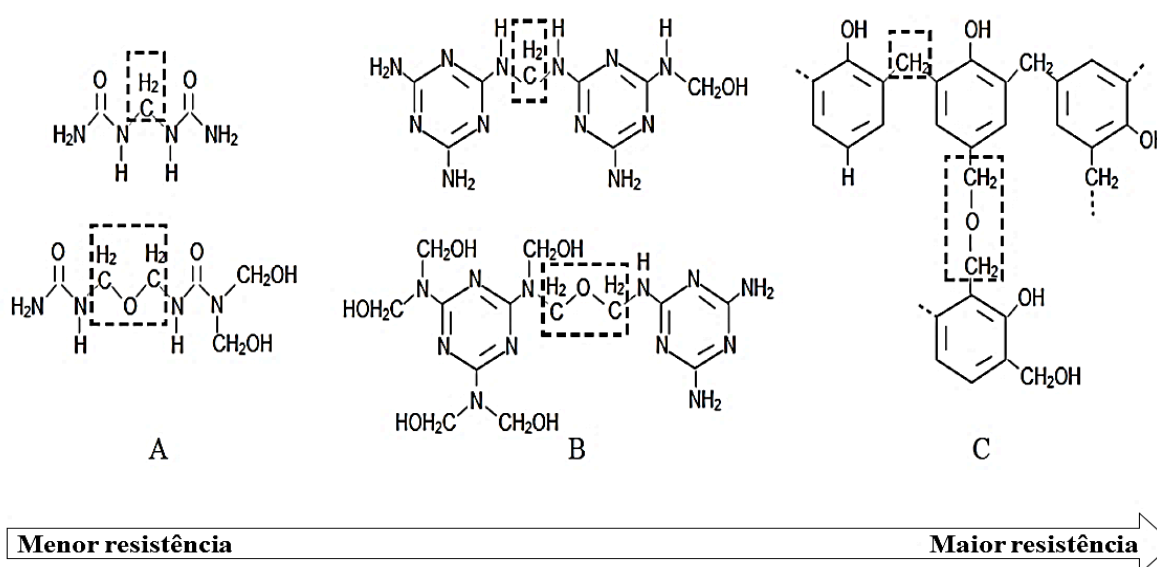
As emissões de formaldeído causam irritação respiratória, tosse, irritação na garganta, dor de cabeça, vermelhidão e irritação nos olhos e problemas cardíacos, dependendo da quantidade no ambiente. Por exemplo, as concentrações podem variar de 0,1 a 5 ppm causando

irritação nos olhos, irritação no nariz e na garganta; acima de 10 ppm, causa queimação no nariz e na garganta, dificuldade em respirar; e doenças graves que envolvem edema pulmonar letal acima de 25 ppm. Os estudos realizados em humanos enfatizaram o formaldeído como causador de câncer nasofaríngeo, câncer sino-nasal e leucemia mieloide (ÍSTEK et al., 2018).

O formaldeído é um dos componentes dos principais adesivos utilizados na fabricação de painéis à base de madeira, como os painéis de fibras, painéis de partículas, *oriented strand board* (OSB) e compensados, que por sua vez, são amplamente utilizados para fabricação de móveis, pisos e componentes estruturais de construção civil (BEKHTA et al., 2009; ALI, JAYARAMAN, BHATTACHARYYA, 2014; KNAPIC et al., 2016).

Dentre os principais adesivos utilizados para colagem de madeira, destaca-se ureia-formaldeído. Porém, esse adesivo possui baixa resistência à água e alta emissão de formaldeído quando comparado com os outros adesivos utilizados para esse fim, como a melamina-formaldeído e o fenol-formaldeído, por exemplo, podendo essa emissão se estender por muitos anos (Figura 6).

Figura 6 – Ligações químicas dos adesivos e suas resistências à hidrólise. (A): ureia-formaldeído; (B): melamina-formaldeído; (C): fenol-formaldeído

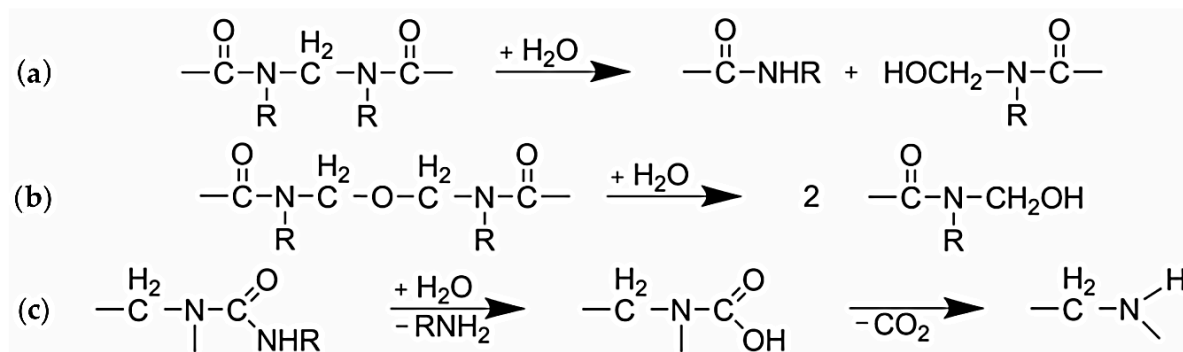


Fonte: Fink (2017).

Segundo Fleischer e Marutzky (2000), esse fato está relacionado à fracas ligações presentes no adesivo já polimerizado, em que ureia-formaldeído é degradada em fragmentos menores por clivagem das ligações de metileno (Figura 7a) e metileno-éter (Figura 7b). Os grupos hidroximetil terminais resultantes (Figura 7a, 7b) podem se dissociar em formaldeído e

derivados de ureia, e é daí que ocorre a liberação de formaldeído para o meio. Outro possível mecanismo de degradação é a separação de uma amina e formação de um ácido carbâmico intermediário (Figura 7c).

Figura 7 – Vias de degradação de polímeros de uréia-formaldeído (UF) -resina: Clivagem de (a) metileno ou (b) pontes de metileno-éter e (c) separação de uma amina



Fonte: HAGEL, SAAKE (2020).

Muitas pesquisas foram e estão sendo realizadas buscando minimizar a emissão do formaldeído nos adesivos à base de ureia-formaldeído. Algumas dessas pesquisas se concentram nas fontes emissoras como:

- Formaldeído livre, retido na estrutura do painel de madeira (CARVALHO et al., 2012).
- Formaldeído ligado às moléculas de água presentes no painel de madeira, na forma de metilenoglicol (FERRA, 2010).
- Hidrólise lenta das ligações dos grupos metilol, ligações metilênicas e éter metilênicas (CARVALHO et al., 2012).

Já outras, se concentram nas alternativas de controle das emissões (ÍSTEK et al., 2018):

- Alterar a razão molar de F:U na produção do adesivo.
- Aditivos sequestradores de formaldeído (ácido tânico, amina, amônia, melamina e cianoguinidina).
- O uso de adesivos alternativos (fenol-formaldeído, adesivos poliuretanos, adesivos tânicos, melamina-formaldeído).
- Aplicações de nanofibras/nanopartículas e plasma.

- Alterações nas condições de produção (como temperatura e pressão da prensa).

Além disso, existem fatores externos ao material, que também podem influenciar nas emissões de formaldeído, dentre os quais destacam-se a temperatura ambiente, a umidade relativa, a taxa de circulação de ar, o impacto direto do sol e a área exposta de material (WOLKOFF, NIELSEN, 2010; CARVALHO et al., 2012).

Consta na Tabela 3, exemplos de trabalhos desenvolvidos nos anos de 2019 e 2020, empregando-se alternativas citadas acima, que resultaram na redução da emissão de formaldeído.

Tabela 3 – Estudos realizados que resultaram na redução da emissão de formaldeído

Alternativas	Painel	Redução	Método de teste	Atendimento à norma	Referências
Adição de casca de abeto e pinus ao painel	Aglomerado	10,2 – 5,75 mg.kg ⁻¹	Frasco	Não	Medved et al. (2019)
Adição de melamina na síntese do adesivo	Compensado	0,51 – 0,40 mg/L	Dessecador	Sim	Wang et al. (2019)
Adição de resíduos de fibras ao adesivo	Compensado	0,63 – 0,45 mg/L	Dessecador	Sim	Bekhita et al. (2019)
Alteração da razão molar do adesivo	Compensado	1,1 – 0,4 mg/L	Dessecador	Sim	Jeong; Park, (2019)
Adição de nanopartículas de alumínio ao adesivo	MDF	4,3 – 3,7 ppm	Dessecador	Não	Cademartori et al. (2019)
Adição de celulose nanofibrilada ao adesivo	Compensado	2,25 – 2,04 mg/kg	Frasco	Sim	Kawalerczk et al. (2020)

Fonte: O Autor.

Apesar dos esforços dos pesquisadores para minimizar a emissão de formaldeído, tem-se verificado na prática que essas alternativas não foram implementadas pelas unidades fabris, seja por viabilidade econômica ou por questões técnicas quanto ao desempenho das demais propriedades dos adesivos. Logo, os níveis de liberação de formaldeído pelas formulações

adesivas de ureia-formaldeído continuam altos. Neste contexto, muitos países vêm estabelecendo limites e critérios quanto a emissão de formaldeído a partir de painéis à base de madeira (ZHANG et al., 2018).

No entanto, vale salientar que existem diferentes métodos de quantificação e níveis permitidos de emissão de formaldeído, sendo, portanto, difícil encontrar um acordo mundial sobre o estabelecimento de um método de referência. Na Tabela 4 estão resumidas as classificações, limites de emissão e métodos estabelecidos no Brasil, na União Européia, nos Estados Unidos, Japão e China.

Tabela 4 – Visão geral dos limites de emissão, classificação, quantificação e método de teste da emissão de formaldeído

(Continua)

País/ Bloco	Normas de emissão de formaldeído			Classificação		Tipo de painel
	Classificação	Quantificação	Método de teste	Classe	Concentração de formaldeído	
Brasil	ABNT NBR 14810-2	ABNT NBR 14810-3	Perforator	E1	≤ 8 mg/100 g	Aglomerado
				E2	> 8 mg/100g e ≤ 30 mg/100 g	
				E3	> 30 mg/100g e ≤ 60 mg/100 g	
	ABNT NBR 15316-2	ABNT NBR 15316-3		E1	≤ 8 mg/100 g	MDF
				E2	> 8 mg/100 g e ≤ 30 mg/100 g	

Tabela 4 – Visão geral dos limites de emissão, classificação, quantificação e método de teste da emissão de formaldeído

(Continua)

País/ Bloco	Normas de emissão de formaldeído			Classificação		Tipo de painel
	Classificação	Quantificação	Método de teste	Classe	Concentração de formaldeído	
União Européia	EN 13986	EN 120	<i>Perforator</i>	E1	< 8 mg/100g	Aglomerado, OSB, MDF (não revestidos)
				E2	> 8 mg/100 g e ≤ 30 mg/100 g	
		EN 717-1 (EN 16516) *	Câmara	E0	≤ 0,124 mg.m ⁻³ de ar	Aglomerado
				E1	> 0,124 mg.m ⁻³ de ar	
		EN 717-2	Análise de Gás	E1	≤ 3,5 mg.m ⁻² .h ⁻¹ ou ≤ 5 mg.m ⁻² .h ⁻¹ dentro de 3 dias após a produção	Compensado , painéis de madeira sólida, LVL (não revestidos)
				E2	> 3,5 mg.m ⁻² .h ⁻¹ ≤ 8 mg.m ⁻² .h ⁻¹ ou > 5 mg.m ⁻² .h ⁻¹ e ≤ 12 mg.m ⁻² .h ⁻¹ dentro de 3 dias após a produção	
				E1	≤ 3,5 mg.m ⁻² .h ⁻¹	Aglomerado, OSB, MDF, compensado, painéis de madeira sólida, chapa dura, LVL (revestidos)
				E2	> 3,5 mg.m ⁻² .h ⁻¹ ≤ 8 mg.m ⁻² .h ⁻¹	
		EN 717-3	Frasco	E0	2 mg.kg ⁻¹	Aglomerado
				E1	4 mg.kg ⁻¹	

Tabela 4 – Visão geral dos limites de emissão, classificação, quantificação e método de teste da emissão de formaldeído

(Conclusão)

País/ Bloco	Normas de emissão de formaldeído			Classificação		Tipo de painel
	Classificação	Quantificação	Método de teste	Classe	Concentração de formaldeído	
Estados Unidos	ANSI A208.1 e ANSI A208.2	ASTM E1333	Câmara	-	≤ 0.3 ppm	Aglomerado
	CARB	ASTM E1333	Câmara	1 2	≤ 0,18 ppm ≤ 0,09 ppm	Aglomerado
Japão	JIS A 5908	JIS A 1460	Dessecador	F****	≤ 0,3 mg.L ⁻¹	Aglomerado MDF
	JIS A 5905			F***	≤ 0,5 mg.L ⁻¹	
				F**	≤ 1,5 mg.L ⁻¹	
	JAS 233			F****	≤ 0,3 mg.L ⁻¹	Compensado
				F****	≤ 0,5 mg.L ⁻¹	
				F**	≤ 1,5 mg.L ⁻¹	
				F*	≤ 5 mg.L ⁻¹	
China	GB/T9846.3		Dessecador	E0	≤ 0.5 mg/L	Compensado
	GB18580		Dessecador	E1	≤ 1.5 mg/L	Compensado
				E2	≤ 5.0 mg/L	
			Perforator	E1	≤ 9 mg/100 g	MDF Aglomerado
				E2	≤ 30 mg/100 g	

(EN 16516) * - Possui a mesma metodologia da norma EN 717-1, porém os resultados devem ser divididos por 2
 Fonte: Adaptado de BOLOGNESI (2010).

Os conceitos de teor de formaldeído e emissão de formaldeído em painéis de madeira, são diferentes. O teor de formaldeído refere-se à quantidade de formaldeído em miligramas em 100 gramas de painel. Emissão de formaldeído é a quantidade de formaldeído liberada para um determinado volume de ar ou uma certa quantidade de água dentro em um determinado período de tempo. A unidade e o valor dos indicadores de limite de formaldeído de todos os níveis (E0, E1, E2 e F****, F****, F**, F*) são diferentes devido a diferentes métodos de teste (ZHANG et al., 2018):

- A unidade mg/100 g é quantidade de formaldeído em 100 g do painel, usando o método *perforator*;
- A unidade mg/L e ppm correspondem ao método do dessecador, relacionado à temperatura, área da amostra, volume do secador, volume de água e tempo de coleta;
- A unidade mg.m⁻³ e ppm correspondem ao método da câmara relacionado à temperatura e umidade, taxa de carga, ventilação, porta de amostragem, tamanho da amostra, tempo de amostragem e métodos de análise;

- A unidade $\text{mg.m}^2.\text{h}^{-1}$ corresponde ao método de análise de gás, usando a concentração medida de formaldeído, o tempo de extração e a área exposta da amostra para calcular a quantidade de emissão de formaldeído e atualmente é a menos utilizada.

As normas mais rígidas de classificação com relação à emissão de formaldeído são a europeia EN 13986, com a classificação E0, e a americana CARB, ambas quantificadas pelo método da câmara (MORENO, 2016).

De acordo com Carvalho, Magalhães, Ferra (2011), nenhum método se destaca claramente, sendo que todos têm suas vantagens e desvantagens, sendo o método da câmara o mais preciso e o *perforator* o mais acessível em termos de custo. Na Tabela 5 estão resumidos os prós e os contras de cada um.

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de teste para quantificação da emissão formaldeído em painéis de madeira

Método de Teste				
	Câmara	Análise de Gás	Dessecador	<i>Perforator</i>
Prós	- Simula condições internas de teste semelhantes às condições da realidade	- Curto tempo de análise	- Baixo custo do equipamento	- Curto tempo de análise
	- Permite o uso de amostras de grandes dimensões, reduzindo a variabilidade do teste	- Fácil implementação		- Baixo custo do equipamento
Contras	- Longo tempo de análise			- Resíduos tóxicos (tolueno)
	- Alto custo do equipamento	- Alto custo do equipamento	- O pré acondicionamento das amostras levam aproximadamente uma semana	- Baixa precisão em baixas concentrações de formaldeído
	- Alta acurácia em baixas concentrações de formaldeído			

Fonte: CARVALHO, MAGALHÃES, FERRA (2011).

Visto que os métodos mais precisos são caros e demorados, desenvolvimento de testes rápidos e mais acessíveis, podem contribuir para aumentar a capacidade de resposta da indústria à solicitação de redução das emissões.

Considerando que as legislações e normas serão ainda mais rígidas com relação aos valores-limite de emissão de formaldeído e que os métodos de quantificação mais precisos são caros e demorados, é necessário que se desenvolvam mais pesquisas sobre esse assunto, de modo a se obter a máxima redução de formaldeído pelos painéis, sem prejudicar as outras propriedades dos mesmos, além de ser possível a aplicação prática, sem aumento no custo de produção e também desenvolver testes rápidos e mais acessíveis, de modo a contribuir para aumentar a capacidade de resposta da indústria à solicitação de redução das emissões.

2.3. Aplicação de nanomateriais em adesivo ureia-formaldeído

Ao longo do tempo, o avanço tecnológico tem revolucionado o desenvolvimento de materiais, sendo a nanotecnologia uma ferramenta notável para este fim. Os nanomateriais já vem sendo utilizados em diversas áreas, tais como medicina, indústria farmacêutica, têxtil, alimentícia, papelaria, dentre outras.

A nanotecnologia se destaca como uma área promissora no contexto científico e se baseia na construção de estruturas e novos materiais estáveis a partir de átomos, ou a partir da desconstrução da matéria em tamanho macrométrico. São considerados materiais nanométricos aqueles com dimensões ente 1-100 nm e que possuem propriedades únicas e diferentes da matéria em tamanho convencional (ASTM, 2012).

No setor florestal, pesquisas envolvendo nanocelulose têm se destacado por ser um material renovável, mais vantajoso ao meio ambiente quando comparado aos materiais de origem fóssil e que pode ser facilmente obtido (LENGOWSKI; JUNIOR, 2019). Na literatura há registros da utilização de nanocelulose em juntas coladas de madeira (EICHHORN et al., 2010; DAMÁSIO et al., 2017, FERREIRA, 2017), em painéis de partículas aglomeradas (VEIGEL et al., 2012; CUI et al., 2014; CARDOSO et al., 2016, MESQUITA et al., 2018), em painéis OSB (VEIGEL et al., 2012; SORATTO, 2019), em painéis de madeira compensada (LIU et al., 2015; HAFEZ; TAJVIDI, 2020), em painéis MDP (HANSTED et al., 2019) e em painéis MDF (SHEYKHI et al., 2016, KHANJANZADEH, et al., 2019).

No entanto, ressalta-se que, em geral, a utilização de nanocelulose nos adesivos de ureia-formaldeído muita das vezes provocam alteração das propriedades reológicas, observando-se aumento na viscosidade e redução do tempo de gel dos mesmos (CUI et al., 2014; DAMÁSIO et al., 2017; FERREIRA, 2017; LENGOWSKI et al., 2019). Concomitantemente, a adição de

nanocelulose em adesivos para painéis de madeira reduz a formação de fissuras na linha de cola resultando na melhora das propriedades mecânicas, como resistência ao cisalhamento tanto a seco como a úmido e reduz a absorção de água e inchamento em espessura pelos painéis, na presença de umidade (EICHHORN et al., 2010; SHEYKHI et al., 2016; DAMÁSIO et al., 2017, FERREIRA, 2017).

Alguns trabalhos relatam a redução na emissão de compostos orgânicos voláteis e formaldeído após a adição de nanocelulose no adesivo ureia-formaldeído. Zhang et al. (2011) observaram uma redução de até 53% nos valores de emissão de formaldeído com adição de 1,5% de nanocristais de celulose ao adesivo comercial de ureia-formaldeído. Ayrilmis et al. (2016) encontraram uma redução de até 80% na emissão de formaldeído por adesivos de ureia modificados com 30% de nanofibras de celulose. Khanjanzadeh et al. (2019) obtiveram como resultado, uma redução na emissão de formaldeído de até 17% com adição de 2% de nanocristais de celulose ao adesivo ureia formaldeído, quando comparado ao adesivo sem modificação.

Uma patente americana desenvolvida na Universidade de Maine propõe o uso apenas de celulose nanofibrilada como adesivo para a produção de painéis de aglomerados. As vantagens vão além da não emissão de compostos orgânicos voláteis, como o formaldeído: os painéis produzidos com 20% de nanofibras de celulose, em massa, e 80% de partículas de madeira tiveram mais que o dobro de resistência à fratura, quando comparado à um painel aglomerado comercial (BILODEAU; BOUSFIELD, 2015).

O dióxido de titânio (TiO_2) e a sílica (SiO_2) também foram testados em nanoescala, para modificação ou síntese do adesivo ureia-formaldeído. Bardak et al. (2018), estudaram o impacto de nanopartículas de sílica e dióxido de titânio (nano- TiO_2) nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído e observaram aumento de 30% na resistência ao cisalhamento das juntas produzidas com adesivo ureia-formaldeído quando se utilizou nanosílica no teor de 0,5% e de 27% quando se utilizou nano- TiO_2 a 0,5%. Vale salientar que a viscosidade dos adesivos aumentou proporcionalmente a adição de nanopartículas acrescentada ao adesivo ureia-formaldeído.

A fim de avaliar as propriedades de painéis MDP produzidos com adesivo ureia-formaldeído e nanopartículas de sílica (SiO_2), Valle (2015) observou que os painéis produzidos com adesivo que possuíam 4% de nanosílica tiveram o inchamento em espessura reduzido em 50% quando comparado ao tratamento controle. Djiporović-Momčilović et al. (2018), avaliando dois métodos ultrassônicos de preparação de adesivo ureia-formaldeído com

nanosflica, observaram que o incremento de nanosflica ao adesivo aumentou a temperatura da reaço de cura e diminuiu a entalpia de reaço.

Rangavar e Hoseiny (2015), ao produzirem painéis aglomerados com adesivo ureia-formaldeído e nanoprtculas de cobre nos teores de 0, 6 e 8% em relaço a massa seca de prtculas do painel, notaram aumento no mdulo de ruptura (MOR) em 12% dos painéis tratados com 6% de nano-cobre em relaço aos painéis controle sem nanoprtculas e obtiveram o melhor resultado de ligaço interna para os painéis tratados com 8% de nano-cobre (0,32 MPa). O mdulo de elasticidade (MOE) teve seu maior valor com a adição de 6% de nano-cobre (1480,51 MPa). Taghiyari e Bibalan (2013) em seus estudos com nanocobre adicionados no adesivo ureia-formaldeído nos teores de 0, 100 e 150 ml/kg de prtcula seca obtiveram valores de MOR aumentados de 11,56 MPa (testemunha) para 12,43 MPa para os painéis tratados com 150 ml/kg nanoprtculas de cobre.

Cademartori et al. (2019) estudaram a aplicaço de nanoprtculas de alumíno no adesivo ureia-formaldeído e seus efeitos sobre a sua reologia, termodinâmica, cinética trmica e morfologia. As nanoprtculas aumentaram a viscosidade dos adesivos que tiveram comportamento pseudoplástico. As nanoprtculas também aumentaram a rigidez dos adesivos, diminuíram o tempo de cura e reduziram a emissão de formaldeído.

Moya et al. (2015) estudando o efeito da adição de nanoargila em adesivo ureia-formaldeído observaram que as formulações contendo nanoargila do tipo montmorilonita em sua composiço, tiveram seus valores de viscosidade aumentados em 25% e 70% para os adesivos com adição de 1% e 1,5% de nanoargila, respectivamente, quando comparado ao adesivo sem adição. Com relaço à resistncia ao cisalhamento a seco, a adição de nanoargila não provocou alteraço no adesivo. Já para a resistncia ao cisalhamento a úmido, os valores foram aumentados em 130% e 150% com adição de 1 e 1,5% de nanoargila, respectivamente, em relaço à testemunha.

Muñoz e Moya (2018), avaliaram o efeito de nanoargila em adesivos ureia-formaldeído para colagem de painéis compensados e verificaram que a adição de apenas 0,75% de nanoargila em relaço a massa de adesivo, aumentou o mdulo de ruptura, mdulo de elasticidade, resistncia à compressão e resistncia ao cisalhamento. Em outro estudo, Ismita et al. (2019) também avaliaram o efeito da adição de nanoargila ao adesivo ureia-formaldeído nas propriedades mecânicas de juntas de madeira, tipo *finger-joint*, e verificaram aumento significativo no mdulo de ruptura e mdulo de elasticidade.

Reis (2018), avaliando o efeito da adição de nanoargilas modificadas com sais de amônio quaternário ao adesivo ureia-formaldeído observou reduço no *gel-time* e aumento da

espessura da linha de cola, assim como da resistência ao cisalhamento conforme adição de nanoargila.

Existem algumas pesquisas envolvendo também nanotubos de carbono multicamadas, na tentativa de melhorar as propriedades do adesivo ureia-formaldeído. Em estudo com painéis MDF, Kumar, Gupta e Sharma (2015) observaram que a energia de ativação dos adesivos foi reduzida com a adição de nanotubos de carbono. Os autores também verificaram que a emissão de formaldeído diminuiu e as propriedades de resistência mecânica como MOR e ligação interna dos painéis aumentaram. Moya, Zúñiga e Vega-Baudrit (2015) observaram também que, a adição de nanotubos de carbono multicamadas melhorou a estabilidade térmica dos adesivos e aumentou a energia de ativação de adesivos ureia-formaldeído. Verificaram que a resistência ao cisalhamento, de juntas coladas de 9 tipos de madeiras diferentes, tanto na condição seca quanto úmida, tiveram seus valores aumentados em até 50% com a adição de 0,1% de nanotubos em relação à massa de adesivo.

Como visto, existem várias pesquisas sobre adição de nanopartículas ao adesivo ureia-formaldeído na expectativa de melhorá-lo, principalmente, no que tange as propriedades físico-mecânicas e redução de emissão de formaldeído. No entanto, ressalta-se que não foram verificados estudos com nanolignina para essa finalidade. Com isso, faz-se necessário o desenvolvimento de estudos sobre esse tipo de material e seus efeitos nas propriedades de adesivos ureia-formaldeído.

2.4. Ligninas e suas características

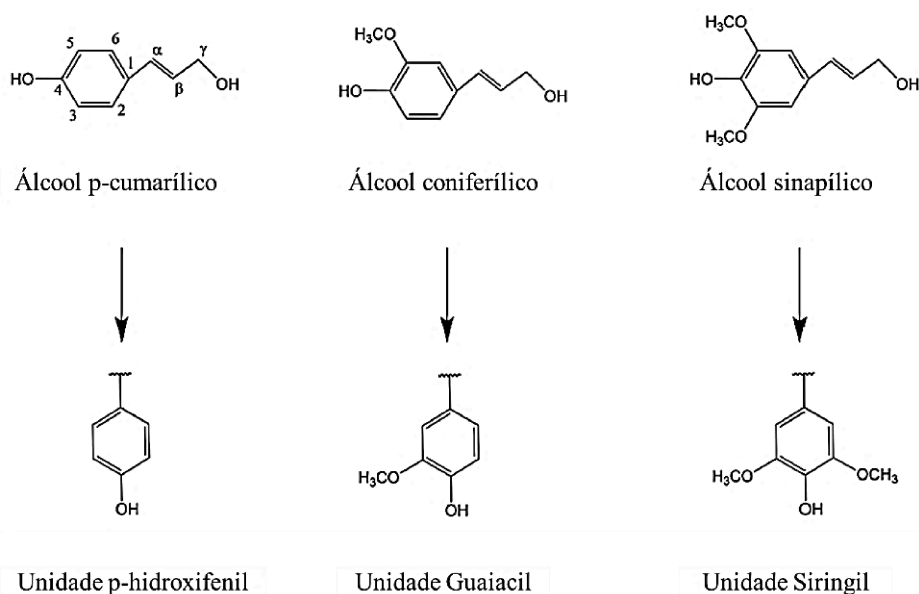
A palavra lignina é derivada do Latim, *lignum*, que significa madeira e atua em várias funções que são essenciais para a vida da planta. Ao diminuir a permeação de água através da parede celular nos tecidos condutores do xilema, a lignina desempenha um papel importante no transporte interno de água, nutrientes e metabólitos. Confere rigidez às paredes das células e age como um aglutinante entre as células muito resistente à compressão, impacto e flexão. Também confere resistência à degradação biológica (LEBO JR; GARGULAK; MCNALLY, 2002).

A lignina é uma macromolécula natural biossintetizada a partir de uma estrutura monomérica de fenilpropano, altamente amorfa e ramificada com composições variáveis dependendo da fonte vegetal. Estima-se que o incremento global de lignina via biossíntese é de 6×10^{14} toneladas por ano. (HUANG; FU; GAN, 2019).

A via do ácido chiquímico relacionada aos carboidratos e ao metabolismo dos aminoácidos aromáticos forma os precursores da lignina (monolignóis), sendo eles álcool *p*-

cumarílico, coniferílico e sinapílico (DORRESTIJN et al., 2000). As subestruturas fenólicas que se originam desses monolignóis são chamadas de porções *p*-hidroxifenil, guaiacil e siringil (Figura 8), que diferem estruturalmente apenas quanto aos grupos metoxila e seu grau de substituição no anel aromático (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Figura 8 – Precursores da lignina e suas unidades

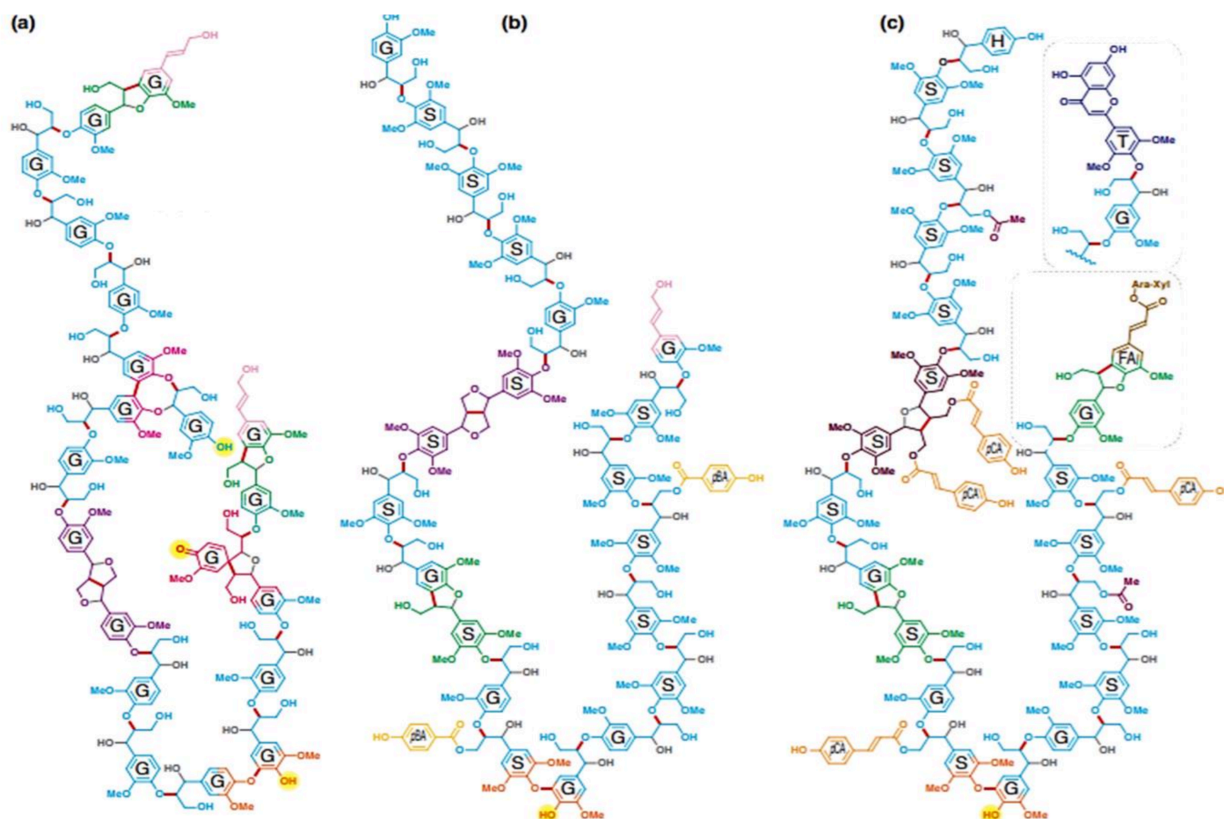


Fonte: Adaptado de CHIO, SAIN, QIN (2019).

As diferentes proporções dos monômeros na lignina têm uma alta gama de variação dependendo do tipo de ambiente, da espécie vegetal e da diversidade das ligações entre unidades, resultando em uma molécula com um alto grau de complexidade e heterogeneidade (NORGREN; EDLUND, 2014). Em madeiras de coníferas a unidade guaiacil é a que compõe a molécula de lignina, enquanto que em madeiras de folhosas as unidades siringil e guaiacil estão presentes em proporções de aproximadamente 3:1. Em gramíneas as três unidades (guaiacil, siringil e *p*-hidroxifenil) são observadas, sendo a *p*-hidroxifenil em menor quantidade (LEBO; GARGULAK; MCNALLY, 2002).

Essas unidades se ligam entre si, principalmente por ligações éter do tipo β -O-4, representando aproximadamente 50% e 60% das ligações (RALPH et al., 2004), resultando em uma estrutura irregular no formato de uma rede tridimensional dentro da parede celular (Figura 9).

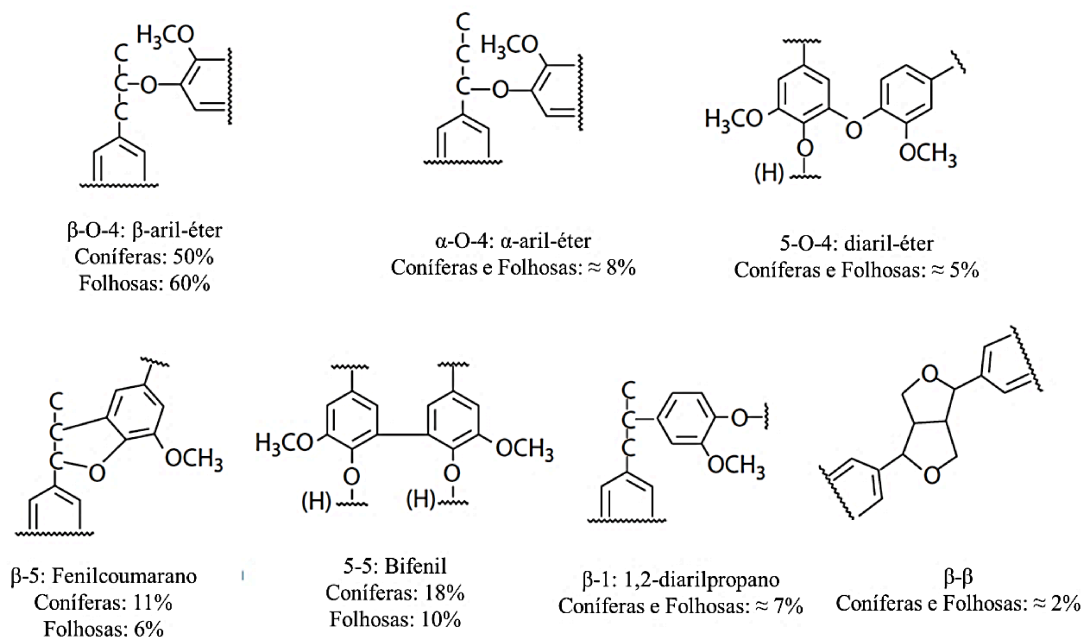
Figura 9 – Exemplos das estruturas da lignina: a) coníferas; b) folhosas; c) gramíneas



Fonte: Adaptado de RALP, LAPIERRE, BOERJAN (2019).

A estrutura química da lignina é complexa e pode ser descrita pela fórmula empírica média $(C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n)$, que é baseada na unidade fenilpropano (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). O tamanho das moléculas de lignina pode variar entre 1000 Da e 100.000 Da dentro de uma mesma amostra (TOLEDANO et al., 2010).

Além dos diferentes tipos de ligações e suas porcentagens presentes na própria lignina, representadas na Figura 10, a lignina também está associada às hemiceluloses, formando os chamados complexos lignina-carboidratos (GARCIA et al., 2009).

Figura 10 – Tipos de ligações presentes na lignina e suas respectivas porcentagens

Fonte: Adaptado de HEITNER, DIMMEL, SCHIMIDT (2016).

A macromolécula de lignina carrega vários grupos funcionais, que são responsáveis por sua reatividade: hidroxila (fenólica ou alifática), metoxila, carboxila, carbonila, álcool benzílico, ligações éter hidrolisável e unidades condensadas em C2, C5 e C6 (WANG et al., 2017). A reatividade química e o grau de ramificação da lignina dependem da proporção dos três monolignóis (NANAYAKKARA et al., 2009).

A lignina possui grupos de metil ligados ao anel aromático dificultando ou até impossibilitando a ligação química com outros compostos (ASMADI; KAWAMOTO; SAKA, 2017). A reatividade é ainda menor para lignina oriunda de madeira de folhosas, em função da presença da lignina do tipo siringil, que a tem um grupo metil a mais que a do tipo guaiacil (ZHAO et al., 2014). Devido à essa característica, existem vários estudos abordando sobre a modificação da estrutura da lignina para aumentar sua reatividade, sendo as principais: acidólise, alquilação, desmetilação, fenolação, halogenação, hidrogenação, hidroximetilação ou metilação, mercaptólise, nitração, oxidação, ozonólise, pirólise, redução, sulfonação, tioacidólise, entre outras (HU et al., 2011; PANDEY; KIM, 2011; FERHAN et al., 2013; XU et al., 2014; YAN et al., 2016; FAN et al., 2017; FERREIRA, 2017; ZHAO et al., 2017; DEMUNER et al., 2019).

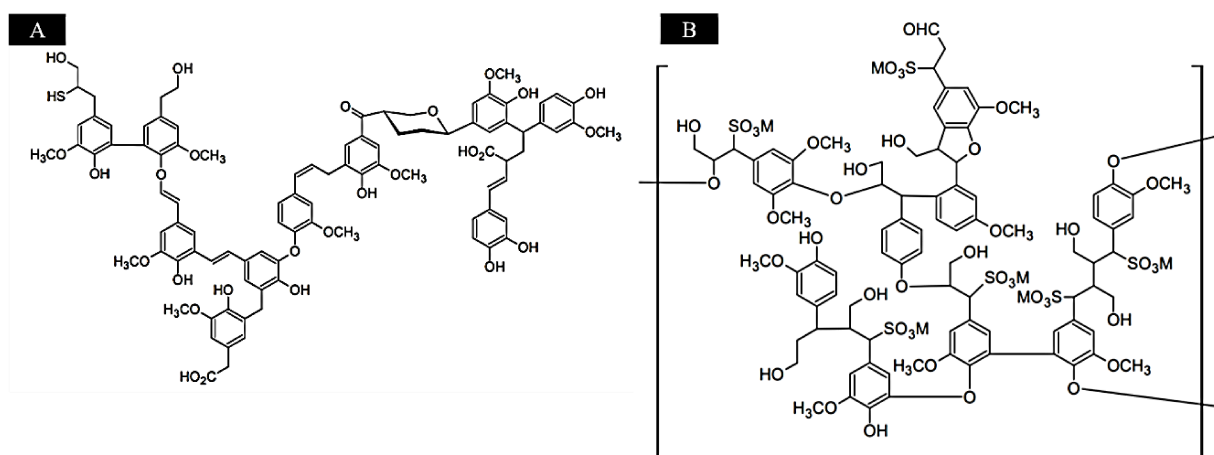
A indústria de celulose é a principal fonte comercial de lignina, considerada um subproduto potencial de agregação de valor dentro do conceito de biorrefinarias (THAKUR et

al., 2014; JIANG et al., 2018), que são plantas industriais de processamento que utilizam a biomassa como insumo e produz uma gama de produtos de maior valor agregado, como combustíveis, energia e químicos (NALI; RIBEIRO, HORA, 2016).

Estima-se que 50-70 milhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente em fábricas de celulose e papel em todo o mundo (LUO, ABU-OMAR, 2017; MANDLEKAR et al., 2018) e a previsão até 2030 é de que esse número aumente em 225 milhões de toneladas por ano.

A lignina técnica ou industrial é gerada em grandes quantidades como um subproduto da polpação da madeira. Diferentes métodos têm sido propostos para a solubilização e extração da lignina, como os processos kraft, sulfito, soda e organosolv (DEMUNER et al., 2019) sendo os processos kraft e sulfito os mais utilizados. Ainda assim, o processo kraft se destaca por ser também o processo mais empregado pelas indústrias de celulose e papel (OUYANG et al. 2009) e por esse motivo, o mesmo será detalhado a seguir. Com isso, a estrutura (Figura 11) e as propriedades da lignina diferem dependendo de sua origem, condições de polpação e métodos de isolamento (ALEKHINA et al., 2015). Essas diferenças são decorrentes de reações químicas específicas, em que, por exemplo, elementos de enxofre que se ligam à lignina durante a polpação kraft e a polpação sulfito (Tabela 6) (LEBO JR; GARGULAK; MCNALLY, 2002).

Figura 11 – Modelo de estrutura de ligninas comerciais: A) lignina kraft, B) lignossulfonado



Fonte: HOLLADAY et al., (2007).

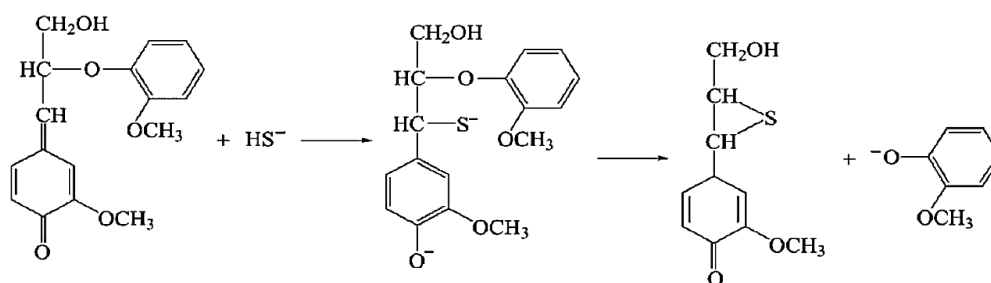
Tabela 6 – Valores médios de composição elementar e grupos funcionais presentes em diferentes tipos de ligninas

Parâmetro	Lignossulfonado	Lignina kraft	Lignina Organosolv
Carbono (%)	53	66	63
Hidrogênio (%)	5,4	5,8	5,5
Enxofre (%)	6,5	1,6	-
Hidroxila fenólica (%)	1,9	4,0	4,8
Hidroxila alifática (%)	7,5	9,5	5,0
SO ₃ H (%)	16,0	-	-
SH (%)	-	3,4	-
OCH ₃ (%)	12,5	14,0	19,0
Polidispersividade	6-8	2-4	2,4-6,4
Peso molecular (Da)	400-150000	2000	700

Fonte: Adaptado de HUANG, FU, GAN (2019).

Em relação ao processo Kraft, cerca de 90-95% da lignina é degradada quimicamente em frações que são solúveis em álcali, e essa fração é o principal constituinte do licor negro. Mudanças estruturais advindas das reações da lignina contida nos cavacos com o licor branco (Na₂S + NaOH) a temperaturas em torno de 160°C, provocam clivagem de ligações α -O-4 e β -O-4 (Figura 12), levando à formação de lignina de baixa massa molecular com características físico-químicas alteradas. Além disso, impurezas indesejáveis, como compostos sulfurosos ou carboidratos, estão presentes na lignina derivada do processo de fracionamento kraft (ALEKHINA et al, 2015).

Figura 12 – Clivagem de ligações β -O-4 durante o processo kraft



Fonte: LEBO JR, GARGULAK, MCNALLY (2002).

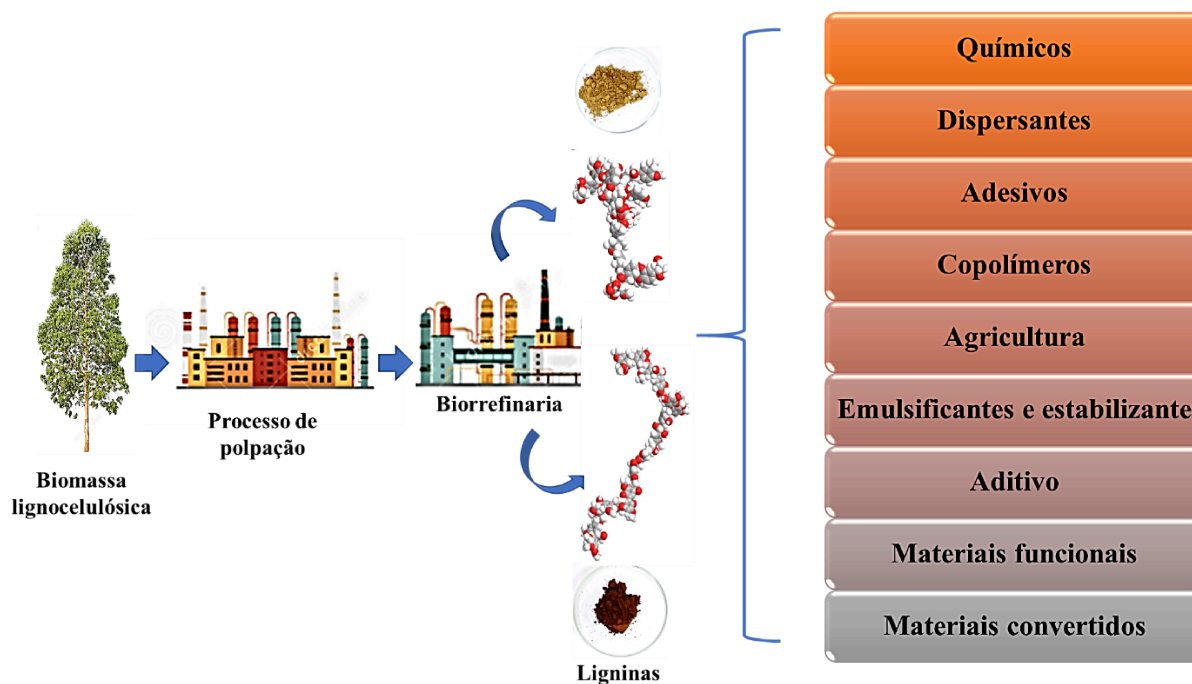
O isolamento da lignina do licor negro é uma etapa importante ao converter a fábrica de celulose em uma biorrefinaria para melhorar o rendimento da fábrica de celulose e aumentar o valor agregado da lignina por meio da geração de produtos utilizáveis, e atualmente, o processo

mais comercializado para recuperar a lignina do licor negro é conhecido como “LignoBoost” (THELIANDER, 2008), que é baseado na precipitação da lignina em pH ácido. Com esse processo, é possível obter uma lignina com baixo teor de cinzas e alto teor de matéria seca em escala industrial (ZHU; WESTMAN; THELIANDER, 2016).

O preço médio estimado das ligninas industriais varia de 600 a 800 € por tonelada, enquanto o preço médio do fenol é de 1500 a 1600 € por tonelada (ICIS Chemical Business 2020), tornando o preço mais baixo outro fator determinante neste cenário. Além do preço, Lourençon et al. (2020) salientam que a substituição de uma matéria-prima fóssil por um polímero natural já é suficiente para justificar esforços significativos nessa área.

Ligninas industriais têm sido propostas para o desenvolvimento de materiais particulados de valor agregado que preservam a estrutura, composição e características coloidais da macromolécula (AGO, 2017). Embora seja crescente número de pesquisas sobre as possibilidades de uso de outros materiais para a substituição do combustível fóssil, a maior parte da lignina produzida na indústria de celulose e papel é queimada para gerar eletricidade e calor, devido ao seu alto poder calorífico (LUO; ABU-OMAR, 2017) e apenas menos de 2% é usado para produzir produtos químicos especiais, como dispersantes, adesivos, surfactantes e outros produtos de valor agregado como por (Figura 13) (BAJWA et al., 2019).

Figura 13 – Aplicações para a lignina kraft



Fonte: O Autor.

Apesar de toda atratividade, a insolubilidade da lignina, em água, é uma grande limitação para seu processamento industrial e aplicações em larga escala. No entanto, é possível preparar dispersões aquosas de nanopartículas de lignina, o que aumenta as possibilidades de aplicação, como será abordado no tópico a seguir (QIAN et al., 2014; FRANGVILLE et al., 2012).

2.5. Nanopartículas de lignina

Por meio dos avanços nas pesquisas no campo da nanotecnologia, se tornou possível a obtenção de nanopartículas a partir de vários materiais, inclusive a lignina, que podem ser capazes de promover uma grande inter/multidisciplinaridade de diversas áreas de conhecimento.

Este campo ainda é pouco explorado para materiais à base de lignina, mas nos últimos anos houve grandes conquistas, com o desenvolvimento de estruturas micro e nanoporosas à base de lignina, micro e nanopartículas e também nanocápsulas (DUVA; LAWOKO, 2014), que ao serem enriquecidas com grupos multifuncionais, mostram-se promissoras para várias utilizações (LOPES, 2018).

No entanto, muito dos métodos de preparação de nanopartículas de lignina descritos têm algumas limitações tais como produtos químicos perigosos para o meio ambiente, a exemplo do brometo de acetila, diisocianato de tolueno e piridina; elevado gasto de energia com evaporação de água para obtenção de suspensões concentradas e nanopartículas com formatos irregulares e tamanhos desuniformes (LIEVONEN et al., 2016).

Mas, algumas outras pesquisas vêm descrevendo métodos alternativos de obtenção de nanopartículas à base de lignina, conforme sumarizado na Tabela 7.

Tabela 7 – Técnicas reportadas para a produção de nanopartículas de lignina e suas características

(Continua)

Técnica	Tipo de lignina	Princípio / Morfologia / Tamanho	Referências
Precipitação em ácido	Kraft e alcalina	As nanopartículas são obtidas por meio da mudança simultânea de solvente e pH e pela mudança brusca de pH de meio básico para ácido de uma solução de lignina / Partículas sólidas / 48-375 nm	Frangville et al., (2012); Moreva, Alekaeva, Chernoberezhski, (2010); Lievonen et al., (2016); Gupta, Mohanty, Nayak, (2014); Xiong et al., (2015);
Irradiação Ultrassônica	Alcalina	Geração de espécies radicais nas partículas por meio do processo de cavitação (induzida por ondas sonoras de alta frequência: 16 kHz - 100 MHz) / Partículas sólidas / 50-500 nm	Gilca, Popa, Crestini, (2015); Zimniewska, Kozłowski, Batog, (2008);
Homogeneização	Kraft e alcalina	São aplicadas forças de cisalhamento nas partículas de lignina por meio de um homogeneizador de alta pressão / Partículas sólidas / 20-100 nm	Nair et al., (2014);
Modificação química	Kraft, alcalina, sulfonada e organossolv	São geradas nanodispersões por meio de reações de hidroximetilação, modificando os parâmetros de reação (tempo, temperatura, catalisador, razão formaldeído/fenol) / Partículas sólidas / 15-800 nm	Gilca et al., (2014); Gilca, Popa, (2013); Silmore, Gupta, Washburn, (2016); Deng et al., (2016); Popa et al., (2011); Qian et al., (2014);
Modificação enzimática	Kraft	Obtenção de nanopartículas por meio de sacarificação enzimática simultânea e fragmentação da lignina / Partículas sólidas / < 100 nm	Shikinaka et al., (2010);

Tabela 7 – Técnicas reportadas para a produção de nanopartículas de lignina e suas características

(Continua)

Técnica	Tipo de lignina	Princípio / Morfologia / Tamanho	Referências
Tecnologia de Antissolvente	Kraft e organossolv	Este método envolve várias etapas que envolvem dissolução e precipitação da lignina para a geração das nanopartículas (ex: solução de lignina-dioxano usando CO ₂ supercrítico como antissolvente) / Partículas sólidas / < 100 nm	Zhiqiang et al., (2011); Li et al., (2016a);
Moagem úmida	Kraft	As nanopartículas são obtidas por meio de uma suspensão de lignina que passa por um moinho, seguindo os parâmetros usados para a obtenção das nanofibrilas de celulose / Partículas sólidas / 20-100 nm	Lopes et al., (2017);
Secagem	Kraft, alcalina e organossolv	A solução de lignina passa por um atomizador, que forma um jato aerosol, com ajuda de um transportador de gás, que é envolvido por um tubo de aquecimento, e as nanopartículas são coletadas em um impactador de baixa pressão / Lâminas / 31-7817 nm	Barakat et al., (2008); Ago et al., (2016);
Por automontagem	Alcalina e sulfonada	Na suspensão de lignina é adicionado cloreto de dialildimetilamônio e depois co-precipitada com H ₂ SO ₄ / Tubo / ~100 nm	Jiang et al., (2013), Li et al., (2016b); Li et al., 2016;
Electrospinning	Kraft e organossolv e sulfonada	A solução de lignina é bombeada através de um bico com um diâmetro interno em torno de 100µm. Nesse bico existe um eletrodo e um contra eletrodo com campo elétrico que pode variar de 100 a 500 kV/m e entre eles, um coletor, onde são depositados os filamentos de nanolignina / Filamentos / 61-3000 nm	Gao et al., (2012);

Tabela 7 – Técnicas reportadas para a produção de nanopartículas de lignina e suas características

(Conclusão)			
Técnica	Tipo de lignina	Princípio / Morfologia / Tamanho	Referências
Liofilização seguida de estabilização térmica	Alcalina	A solução aquosa de lignina é tratada com KOH, e liofilizada usando nitrogênio líquido. Depois a lignina liofilizada é aquecida gradualmente até 250°C para sua estabilização térmica. O processo termina com a carbonização da lignina em um forno tubular a 700°C em uma atmosfera de nitrogênio, obtendo nanopartículas de carbono / Tubo / ~100 nm	Gonugunta, et al., (2012);
Combinação de métodos	-	Utilização de um ou mais métodos para obtenção de nanolignina	Yang et al., (2016a); Richter et al., (2016); Zhiming, Guochao, Haiying, (2013);

Fonte: O Autor.

Os tratamentos mecânicos, com técnicas de moagem úmida, são amplamente utilizados para reduzir o tamanho das partículas até a escala nano (MÜLLER; PETTERS, 1998), por ser um processo simples e de menor custo. No caso das nanopartículas de lignina, o processo de moagem úmida se baseia em parâmetros usados para a obtenção das nanofibrilas de celulose. A desvantagem do processo de moagem está na não uniformidade da morfologia e tamanho de partícula (MALCOLMSON; EMBLETON, 1998).

Conforme já discutido, a nanolignina surge como uma nova abordagem para aumentar a gama de aplicação da lignina, podendo tornar-se um produto de alto valor agregado, e ser utilizada nas mais diversas áreas. Na Tabela 8 são descritas as principais aplicações potenciais das nanoligninas já relatadas na literatura.

Tabela 8 – Aplicações potenciais das nanoligninas

Aplicação	Característica	Referência
Reforço em materiais compósitos	Melhora propriedades mecânicas como rigidez, resistência e tenacidade, bem como estabilidade térmica e propriedades de barreira dos compósitos em relação ao material de origem.	Yang et al., (2015a); Yang et al., (2016a); Yang et al., (2015b); Yang et al., (2015c); Yang et al., (2016b); Gupta; Mohanty; Nayak, (2015); Jiang et al., (2013);
Bloqueador de radiação UV	A lignina contém grupos funcionais que absorvem UV, como o grupo fenólico, cetona e outros cromóforos. A eficácia dessa propriedade é melhorada quando a lignina é usada em nanoescala.	Yang et al., (2016a); Yang et al., (2015b); Yang et al., (2015c); Yang et al., (2016b); Yearla; Padmasree, (2016); Li et al., (2016b); Zimniewska, Kozłowski, Batog, (2008);
Biocida	Os compostos polifenólicos da lignina causam danos à membrana celular e lise de bactérias com subsequente liberação do conteúdo celular. Esse efeito é potencializado quando a lignina está na nanoescala, devido à maior área superficial, expondo maior quantidade desses compostos.	Yang et al., (2016a); Yang et al., (2016b); Zimniewska, Kozłowski, Batog, (2008); Cazacu, Capraru, Popa, (2013); Popa et al., (2011); Gilca, Popa, (2013); Richter et al., (2015); Richter et al., (2016);
Agente antioxidante	A nanolignina é uma sequestradora eficaz de radicais livres, que retarda e inibe as reações de oxidação.	Yearla, Padmasree, (2016); Yang et al., (2016a); Lu et al., (2012); Ge, Wei, Li, (2014);
Surfactante	As nanoligninas tem a capacidade de agir como estabilizadores de emulsões, impedindo a coalescência das mesmas	Silmore, Gupta, Washburn, (2016); Qian et al., (2014);
Carreador de medicamentos	As nanoligninas possuem boa performance no carregamento e liberação controlada de medicamentos. A substância a ser transportada/liberada pode ser encapsulada em nanopartículas ocas ou infundidas em nanopartículas sólidas porosas.	Yiamsawas et al., (2016); Ten et al., (2014); Figueredo et al., (2017); Dai et al., (2017);
Adesivos para madeira	A nanolignina atua como carga/aditivo ou substituinte parcial do fenol	Chen et al., (2019); Yang et al., (2019);

Fonte: O Autor.

Existem na literatura poucos trabalhos que abordam o uso da nanolignina para síntese ou modificação de adesivos para madeira. Chen et al. (2019) estudaram a nanolignina como substituinte parcial do fenol para síntese de adesivo nanolignina-fenol-formaldeído e de acordo com os resultados, houve melhoria dos adesivos contendo nanolignina com relação à resistência mecânica, estabilidade térmica e emissão de formaldeído. Yang et al. (2019) analisaram o efeito da micro e nano-modificação de adesivos fenol-formaldeído na resistência ao cisalhamento de juntas coladas de madeira e verificaram que as nanopartículas melhoraram a performance dos adesivos com relação à resistência mecânica.

Conforme pode relatar, após esse vasto levantamento bibliográfico, que as pesquisas se concentram no uso da nanolignina aplicada aos adesivos fenólicos, e até onde se sabe, não existem estudos na literatura que relatem a aplicação de nanolignina em adesivos de ureia-formaldeído, seja para síntese ou modificação, evidenciando uma lacuna para esse desenvolvimento, visando aumento da resistência mecânica e redução das emissões de formaldeído.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido às crescentes exigências normativas sobre o controle das emissões de formaldeído pelos painéis de madeira e visto que o adesivo ureia-formaldeído é de grande importância para o setor moveleiro nacional e mundial devido ao seu custo competitivo, verifica-se a necessidade de mais pesquisas no que diz respeito à melhoria das propriedades desses adesivos e à redução ou até bloqueio da emissão de formaldeído pelos mesmos.

Muitos estudos vêm explorando o desenvolvimento de adesivos alternativos a base de taninos e óleo de mamona em substituição ao adesivo de ureia-formaldeído, ou adicionando-se a ele sequestradores de formaldeído como o ácido tânico e melamina, ou nanomateriais, como é o caso das nanofibras e nanocristais de celulose, que vêm sendo alvo de muitos estudos para tal finalidade.

Um dos grandes desafios enfrentados pelos pesquisadores tem sido promover a integração academia/indústria e a melhora conjunta das propriedades adesivas bem como das propriedades dos painéis produzidos com esses adesivos, sem que aumente excessivamente os custos de produção, nem altere bruscamente os processos produtivos. Dentro do exposto, torna-se possível o estudo da lignina em nanoescala para síntese e modificação do adesivo ureia-formaldeído, visando a melhoria desse adesivo, e assim, criar um novo nicho de aplicação para as ligninas kraft comerciais.

REFERÊNCIAS

- AGO, M.; TARDY, B. L.; WANG, L.; GUO, J.; KHAKALO, A.; ROJAS, O. J. Supramolecular assemblies of lignin into nano-and microparticles. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 5, p. 371-378, 2017.
- ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; EBERT, A.; HEIKKINEN, S.; & SIXTA, H. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 220-228, 2015.
- ALI, I.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Effects of resin and moisture content on the properties of medium density fibreboards made from kenaf bast fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 191-198, 2014.
- AMERICAN NATIONAL STANDARD PARTICLEBOARD. **ANSI A 208.1**. Particleboard, American National Institute, Composite Panel Association, Leesburg, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D 5582-14**: Standard Test Method for Determining Formaldehyde Levels from Wood Products Using a Desiccator, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM E1333**: Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentration in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM E 2456-06**. Standard terminology relating to nanotechnology, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- ASMADI, M.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Characteristics of softwood and hardwood pyrolysis in an ampoule reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 523-535, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14810-2** - Chapas de madeira aglomerada, parte 2: requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14810-3** - Chapas de madeira aglomerada, parte 3: métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15316-2** - Chapas de madeira aglomerada, parte 2: requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15316-3** - Chapas de madeira aglomerada, parte 3: métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
- AYRILMIS, N.; LEE, Y. K.; KWON, J. H.; HAN, T. H.; KIM, H. J. Formaldehyde emission and VOCs from LVLs produced with three grades of urea-formaldehyde resin modified with nanocellulose. **Building and Environment**, v.97, p.82-87, 2016.

BAJWA, D. S.; POURHASHEM, G.; ULLAH, A. H.; BAJWA, S. G. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111526, 2019.

BARAKAT, A.; GAILLARD, C.; LAIREZ, D.; SAULNIER, L.; CHABBERT, B.; CATHALA, B. Supramolecular organization of heteroxylan-dehydrogenation polymers (synthetic lignin) nanoparticles. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 487-493, 2008.

BARDAK, T.; SOZEN, E.; KAYAHAN, K.; BARDAK, S. The impact of nanoparticles and moisture content on bonding strength of urea formaldehyde resin adhesive. **Drvena industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije**, v. 69, n. 3, p. 247-252, 2018.

BEKHTA, P.; HIZIROGLU, S.; SHEPELYUK, O. Properties of plywood manufactured from compressed veneer as building material. **Materials & Design**, v. 30, n. 4, p. 947-953, 2009

BEKHTA, P.; SEDLIAČIK, J.; KAČÍK, F.; NOSHCHENKO, G.; KLEINOVÁ, A. Lignocellulosic waste fibers and their application as a component of urea-formaldehyde adhesive composition in the manufacture of plywood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 77, n. 4, p. 495-508, 2019.

BILODEAU, Michael A.; BOUSFIELD, Douglas W. **Composite building products bound with cellulose nanofibers**. U.S. Patent n. 10,695,947, 30 jun. 2020.

BOLOGNESI, L. **Quantificação de formaldeído em extrato aquoso obtido da emissão de painéis de madeira por espectrofotometria acoplada à injeção em fluxo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná, Paraná – SC, 2010.

BORGES, A. C.; BOURBAN, P. E.; PIOLETTI, D. P.; MÅNSEN, J. A. Curing kinetics and mechanical properties of a composite hydrogel for the replacement of the nucleus pulposus. **Composites science and technology**, v. 70, n. 13, p. 1847-1853, 2010.

CADEMARTORI, P. H. G.; ARTNER, M. A.; DE FREITAS, R. A.; MAGALHÃES, W. L. E. Alumina nanoparticles as formaldehyde scavenger for urea-formaldehyde resin: Rheological and in-situ cure performance. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, p. 107281, 2019.

CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Air Resources Board **CARB**. Disponível em: www.arb.ca.gov/regact/2007/compwood07/fro-final.pdf, consultado em 30 mar. 2020.

CARDOSO, G.V.; PEREIRA, F.T.; FERREIRA, E.S.; LOPES, M.C.; ZANATTA, P.; MELLO, L.R.D.S. Nanocelulose como catalisador de ureia-formaldeído para produção de painéis aglomerados de Pinus sp. In: XV EBRAMEM - Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira. **Anais...** 2016.

CARVALHO, L.; MAGALHÃES, F.; FERRA, J. Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels-Testing Methods and Industrial Perspectives. **Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role in Polymerization**, p. 73-107, 2012.

CAZACU, G.; CAPRARU, M.; POPA, V. I. **Advances in Natural Polymers**; Thomas, S.; Visakh, PM, Mathew, AP, Eds.; Advanced Structured Materials. 2013.

- CHEN, N.; DEMPERE, L. A.; TONG, Z. Synthesis of pH-responsive lignin-based nanocapsules for controlled release of hydrophobic molecules. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5204-5211, 2016.
- CHEN, Y.; GONG, X.; YANG, G.; LI, Q.; ZHOU, N. Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 29255-29262, 2019.
- CHINESE STANDARD. **GB 18580-2001**. Indoor decorating and refurbishing materials – limit of formaldehyde emission of wood based panels and finishing products. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2001.
- CHINESE STANDARD. **GB/T 9846**. In Plywood for general use, Standardization Administration of China: Beijing, China, 2015.
- CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization: a review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019.
- CUI, J.; LU, X.; ZHOU, X.; LAURENT, C.; DENG, Y.; ZHOU, H. ZHU, S.; BROSSE. Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. **Annals of Forest Science**, v.72, n.1, p.27-32, 2014.
- DAI, L.; LIU, R.; HU, L. Q.; ZOU, Z. F.; SI, C. L. Lignin nanoparticle as a novel green carrier for the efficient delivery of resveratrol. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 9, p. 8241-8249, 2017.
- DAMÁSIO, R. A. P.; CARVALHO, A. G.; GOMES, F. J. B.; CARNEIRO, A. C. O.; FERREIRA, J. C.; COLODETTE, J. L. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de Eucalyptus sp. **Scientia Florestalis**, v. 45, p. 169-176, 2017.
- DEMUNER, I. F.; COLODETTE, J. L.; DEMUNER, A. J.; JARDIM, C. M. Biorefinery review: Wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 7543-7581, 2019.
- DJIPOROVIĆ-MOMČILOVIĆ, M.; GAVRILOVIĆ-GRMUŠA, I.; TODOROVIĆ, T.; POPOVIĆ, M.; MEDVED, S.; POPOVIĆ, J.; HAMID, F. Evaluation of two ultrasonic methods for preparing urea-formaldehyde adhesives with nano-SiO₂. **Pro Ligno**, v. 14, n. 4, p. 39-44, 2018.
- DORRESTIJN, E.; LAARHOVEN, L. J.; ARENDS, I. W.; MULDER, P. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 54, n. 1-2, p. 153-192, 2000.
- DUNKY, M. Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 18, n. 2, p. 95-107, 1998.
- DUVAL, A.; LAWOKO, M.; A review on lignin-based polymeric, micro-and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78-96, 2014.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, S. YANO, H.; ABE, K. Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 120**. Wood-based panels –Determination of formaldehyde content – Extraction method called the perforator method. Brussels, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 13986**. Wood-based panels for use in construction – Characteristics, evaluation of conformity and markingsk method. Brussels, 1996.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 717-1**. Wood-based panels – Determination of formaldehyde release. Part 1: Formaldehyde emission by the chamber method. Brussels, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 717-2**. Wood-based panel products – Determination of formaldehyde release by the gas analysis method. Brussels, 1995.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 717-3**. Wood-based panel products – Determination of formaldehyde release by the flask method. Brussels, 1996.

FAN, L.; ZHANG, Y.; LIU, S.; ZHOU, N.; CHEN, P.; CHENG, Y.; ADDY, M.; LU, Q.; OMAR, M. M.; LIU, Y.; WANG, Y.; DAI, L.; ANDERSON, E.; PENG, P.; LEI, H.; RUAN, R. Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. **Bioresource technology**, v. 241, p. 1118-1126, 2017.

FERHAN, M.; YAN, N.; SAIN, M. A new method for demethylation of lignin from woody biomass using biophysical methods. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 4, n. 5, p. 160, 2013.

FERRA, J. M. M. **Optimization of urea-formaldehyde resins for the manufacture of wood-based panels**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Departamento de Engenharia Química. Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; KIRIAZIS, A.; HYNINEN, V.; LIU, Z.; BAULETH-RAMOS, T.; RAHIKKALA, A.; CORREIA, A.; KOHOUT, T.; SARMENTO, B.; YLI-KAUHALUOMA, J.; HIRVONEN, J.; IKKALA, J.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A. In vitro evaluation of biodegradable lignin-based nanoparticles for drug delivery and enhanced antiproliferation effect in cancer cells. **Biomaterials**, v. 121, p. 97-108, 2017.

FINK, J. K. **Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers**. William Andrew, 2017.

FLEISCHER, O.; MARUTZKY, R. Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 58, n. 5, p. 295-300, 2000.

FRANGVILLE, C.; RUTKEVIČIUS, M.; RICHTER, A. P.; VELEV, O. D.; STOYANOV, S. D.; PAUNOV, V. N. Fabrication of environmentally biodegradable lignin nanoparticles. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 18, p. 4235-4243, 2012.

GAO, G.; DALLMEYER, J. I.; KADLA, J. F. Synthesis of lignin nanofibers with ionic-responsive shells: water-expandable lignin-based nanofibrous mats. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 11, p. 3602-3610, 2012.

GARCÍA, A.; TOLEDANO, A.; SERRANO, L.; EGÜÉS, I.; GONZÁLEZ, M.; MARÍN, F.; LABIDI, J. Characterization of lignins obtained by selective precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 2, p. 193-198, 2009.

GE, Y.; WEI, Q.; LI, Z. Preparation and evaluation of the free radical scavenging activities of nanoscale lignin biomaterials. **BioResources**, v. 9, n. 4, p. 6699-6706, 2014.

GILCA, I. A.; POPA, V. I. Study on biocidal properties of some nanoparticles based on epoxy lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 47, n. 3-4, p. 239-245, 2013.

GILCA, I. A.; POPA, V. I.; CRESTINI, C. Obtaining lignin nanoparticles by sonication. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 23, p. 369-375, 2015.

GONUGUNTA, P.; VIVEKANANDHAN, S.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. A study on synthesis and characterization of biobased carbon nanoparticles from lignin. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 2, n. 3, p. 148-153, 2012.

GUPTA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synthesis, characterization and application of lignin nanoparticles (LNPs). **Materials Focus**, v. 3, n. 6, p. 444-454, 2014.

HAFEZ, I.; TAJVIDI, M. Laminated Wallboard Panels Made with Cellulose Nanofibrils as a Binder: Production and Properties. **Materials**, v. 13, n. 6, p. 1303, 2020.

HAGEL, S.; SAAKE, B. Fractionation of Waste MDF by Steam Refining. **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 2165, 2020.

HANSTED, F. A. S.; HANSTED, A. L. S.; PADILHA, E. R. D.; CARASCHI, J. C.; GOVEIA, D.; DE CAMPOS, C. I. The Use of Nanocellulose in the Production of Medium Density Particleboard Panels and the Modification of Its Physical Properties. **BioResources**, v. 14, n. 3, p. 5071-5079, 2019.

HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHMIDT, J. (Ed.). **Lignin and lignans: advances in chemistry**. CRC press, 2016.

HOLLADAY, J. E.; WHITE, J. F.; BOZELL, J. J.; & JOHNSON, D. **Top value-added chemicals from biomass-Volume II—Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin**. Pacific Northwest National Lab (PNNL), Richland, WA (United States), 2007.

HU, L.; PAN, H.; ZHOU, Y.; & ZHANG, M. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3515-3525, 2011.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. (Ed.). **Lignin Chemistry and Applications**. Elsevier, 2019.

ICIS Chemical Business. **Outlook big Brand. -become bio-based partners**. 2020.
Disponível em: <<https://www.icis.com>> Acesso em: 02 de abr. de 2020.

ISMITA, N.; RAWAT, I.; KHALI, D. P.; KISHANKUMAR, V. S.; GUPTA, S. Effect of nanoclay addition to urea formaldehyde resin on bending properties of finger jointed timber sections. **International Journal of Recent Scientific Research**, v. 10, p. 35853-35857, 2019.

İSTEK, A.; ÖZLÜSOYLU, İ.; ONAT, S. M. M.; ÖZLÜSOYLU, Ş. Formaldehyde Emission Problems and Solution Recommendations on Wood-Based Boards. **Bartın Orman Fakültesi Dergisi**, v. 20, n. 2, p. 382-387, 2018.

JAPANESE STANDARD. **JAS 233**. Japanese Agricultural Standard for Plywood – MAFF Notification N° 233, 2003.

JAPANESE STANDARD. **JIS A 1460**. Building boards Determination of formaldehyde emission – Desiccator method, Japan, 2001.

JAPANESE STANDARD. **JIS A 5905**. Fiberboards, Japan, 2003.

JAPANESE STANDARD. **JIS A 5908**. Particleboards, Japan, 2003.

JEONG, B.; PARK, B. D. Performance of Urea-Formaldehyde Resins Synthesized at Two Different Low Molar Ratios with Different Numbers of Urea Addition. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 221-228, 2019.

JIANG, C.; HE, H.; JIANG, H.; MA, L.; JIA, D. M. Nano-lignin filled natural rubber composites: Preparation and characterization. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 5, 2013.

KATSUKAKE, A. **Uma revisão sobre resina Ureia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de Painéis de Madeira Reconstituída**. 2009. Monografia (Licenciatura Plena em Química) – Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, Bauru. 2009.

KAWALERCZYK, J.; DZIURKA, D.; MIRSKI, R.; SZENTNER, K. Properties of plywood produced with urea-formaldehyde adhesive modified with nanocellulose and microcellulose. **Drvna industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije**, v. 71, n. 1, p. 61-67, 2020.

KHANJANZADEH, H.; BEHROOZ, R.; BAHRAMIFAR, N.; PINKL, S.; GINDL-ALTMUTTER, W. Application of surface chemical functionalized cellulose nanocrystals to improve the performance of UF adhesives used in wood-based composites-MDF type. **Carbohydrate polymers**, v. 206, p. 11-20, 2019.

KIM, M. G. Examination of selected synthesis parameters for typical wood adhesive-type urea-formaldehyde resins by ¹³C NMR spectroscopy. I. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 995-1007, 1999.

KIM, M. G. Examination of selected synthesis parameters for typical wood adhesive-type urea–formaldehyde resins by ^{13}C -NMR spectroscopy. II. **Journal of applied polymer science**, v. 75, n. 10, p. 1243-1254, 2000.

KIM, M. G. Examination of selected synthesis parameters for wood adhesive-type urea–formaldehyde resins by ^{13}C NMR spectroscopy. III. **Journal of applied polymer science**, v. 80, n. 14, p. 2800-2814, 2001.

KIM, M. G.; NO, B. Y.; LEE, S. M.; NIEH, W. L. Examination of selected synthesis and room-temperature storage parameters for wood adhesive-type urea–formaldehyde resins by ^{13}C -NMR spectroscopy. V. **Journal of applied polymer science**, v. 89, n. 7, p. 1896-1917, 2003.

KIM, M. G.; WAN, H.; NO, B. Y.; NIEH, W. L. Examination of selected synthesis and room-temperature storage parameters for wood adhesive-type urea–formaldehyde resins by ^{13}C -NMR spectroscopy. IV. **Journal of applied polymer science**, v. 82, n. 5, p. 1155-1169, 2001.

KNAPIC, S.; OLIVEIRA, V.; MACHADO, J. S.; PEREIRA, H. Cork as a building material: a review. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 74, n. 6, p. 775-791, 2016.

KUMAR, A.; GUPTA, A.; SHARMA, K. V. Thermal and mechanical properties of urea-formaldehyde (UF) resin combined with multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) as nanofiller and fiberboards prepared by UF-MWCNT. **Holzforschung**, v. 69, n. 2, p. 199-205, 2015.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 618-641, 2017.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in polymer science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LEBO JR, S. E.; GARGULAK, J. D.; MCNALLY, T. J. Lignin. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, v. 3, 2002.

LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI JÚNIOR, E. A.; KUMODE, M. M. N.; CARNEIRO, M. E.; SATYANARAYANA, K. G. Nanocellulose-reinforced adhesives for wood-based panels. **Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites**, n. 167, p. 1001–1025, 2019.

LENGOWSKI, E.; BONFATTI JÚNIOR, E. A. Nanocelulose: aplicações na indústria de base florestal. In: SILVA-MATOS, R. R. S.; PARRA-SERRANO, L. J. **Sustentabilidade de Recursos Florestais 2**. Ponta Grossa – PR: Atena, 2019. v. 2, cap. 18, p. 155-161.

LESSMANN, V. E.; **Estudo da Reação de Cura de Resinas Uréia-Formol por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear**. 2008. Dissertação (Mestrado Profissional em Química) – Faculdade de Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2008.

LEWIS, J. Household air pollution – the world’s leading environmental health risk. **World Health Organization**, 2019. Disponível em: <<https://www.who.int/airpollution/household/about/en/index1.html>>. Acesso em: 28 de nov. de 2019.

- LI, H.; DENG, Y.; LIANG, J.; DAI, Y.; LI, B.; REN, Y.; QIU, X.; LI, C. Direct preparation of hollow nanospheres with kraft lignin: A facile strategy for effective utilization of biomass waste. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 3073-3083, 2016a.
- LI, H.; DENG, Y.; LIU, B.; REN, Y.; LIANG, J.; QIAN, Y.; QIU, X.; LI, C.; ZHENG, D. Preparation of nanocapsules via the self-assembly of kraft lignin: A totally green process with renewable resources. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 1946-1953, 2016c.
- LI, H.; DENG, Y.; WU, H.; REN, Y.; QIU, X.; ZHENG, D.; LI, C. Self-assembly of kraft lignin into nanospheres in dioxane-water mixtures. **Holzforschung**, v. 70, n. 8, p. 725-731, 2016b.
- LIEVONEN, M.; VALLE-DELGADO, J. J.; MATTINEN, M. L.; HULT, E. L.; LINTINEN, K.; KOSTIAINEN, M. A.; PAANANEN, A.; SZILVAY, G. R.; SETÄLÄ, H.; ÖSTERBERG, M. A simple process for lignin nanoparticle preparation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1416-1422, 2016.
- LIU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, X.; RODRIGUE, D. Reinforcement of lignin-based phenol-formaldehyde adhesive with nano-crystalline cellulose (NCC): curing behavior and bonding property of plywood. **Materials Sciences and Applications**, v. 6, p. 567-575, 2015.
- LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e kraft**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR. 2018.
- LOPES, M. S.; CARNEIRO, M. E.; DE ANDRADE, A. S.; POTULSKI, D. C. Hidrólise ácida para produção de nano lignina em pó. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 1, n. 1, p. 41-47, 2017.
- LOURENÇON, T. V.; ALAKURTTI, S.; VIRTANEN, T.; JÄÄSKELÄINEN, A. S.; LIITIÄ, T.; HUGHES, M.; MAGALHÃES, W. L. E.; MUNIZ, G. I. B.; TAMMINEN, T. Phenol-formaldehyde resins with suitable bonding strength synthesized from “less-reactive” hardwood lignin fractions. **Holzforschung**, v. 74, n. 2, p. 175-183, 2020.
- LU, Q.; ZHU, M.; ZU, Y.; LIU, W.; YANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; LI, W. Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin. **Food chemistry**, v. 135, n. 1, p. 63-67, 2012.
- LUO, H.; ABU-OMAR, M. M. Chemicals from lignin. **Encyclopedia of Sustainable Technologies; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands**, p. 573-585, 2017.
- MALCOLMSON, R. J.; EMBLETON, J. K. Dry powder formulations for pulmonary delivery. **Pharmaceutical Science and Technology Today**, v. 1, n. 9, p. 394–398, 1998.
- MANDLEKAR, N.; CAYLA, A.; RAULT, F.; GIRAUD, S.; SALAÜN, F.; MALUCELLI, G.; GUAN, J. P. An overview on the use of lignin and its derivatives in fire retardant polymer systems. **Lignin-Trends and Applications**, 2018.
- MANGALAN, A. P.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S. Cellulose/DNA Hybrid Nanomaterials. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 3, p. 497-504, 2009.

MARQUES, I. B. **Desenvolvimento de uma metodologia on-line para o controlo de síntese de resinas ureia formaldeído usando FT-NIR**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto, 2014.

MARUTZKY, R. Release of formaldehyde by wood products. In: **Wood adhesives**. Routledge, 2018. p. 307-387.

MATOS, J. M. F. C. **FiSeg-Software de criação de fichas de dados de segurança**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico de Lisboa, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2012.

MEDVED, S.; GAJŠEK, U.; TUDOR, E. M.; BARBU, M. C.; ANTONOVIĆ, A. Efficiency of bark for reduction of formaldehyde emission from particleboards. **Wood Research**, v. 64, n. 2, p. 307-316, 2019.

MESQUITA, R. G. A.; MENDES, L. M.; SANADI, A. R.; DE SENA NETO, A. R.; CLARO, P. I. C.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M. Urea formaldehyde and cellulose nanocrystals adhesive: Studies applied to sugarcane bagasse particleboards. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 3040-3050, 2018.

MEYER B.; **Urea-Formaldehyde Resins**, Addison-Wesley, London, 1979.

MORENO, D. Mudança sustentável na indústria global de mobiliário. **REMADE**, 2018. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/noticias/13446/mudanca-sustentavel-na-industria-global-de-mobiliario>>. Acesso em: 20 de ago. de 2020.

MOREVA, Y.L.; ALEKSEEVA, N. S.; CHERNOBEREZHSHKII, Y. M. Histograms of the size distribution of kraft lignin particles in aqueous solutions at various pH values. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n. 7, p. 1281-1283, 2010.

MOYA, R.; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, A.; VEGA-BAUDRIT, J. Effects of adding multiwall carbon nanotubes on performance of polyvinyl acetate and urea-formaldehyde adhesives in tropical timber species. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

MOYA, R.; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, A.; VEGA-BAUDRIT, J.; ÁLVAREZ, V. Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in *Carapa guianensis*, a tropical species. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 59, p. 62-70, 2015.

MÜLLER, R. H.; PETERS, K. Nanosuspensions for the formulation of poorly soluble drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 160, p. 229–237, 1998.

MUÑOZ, F.; MOYA, R. Effect of nanoclay-treated UF resin on the physical and mechanical properties of plywood manufactured with wood from tropical fast growth plantations. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 20, n. 1, p. 11-24, 2018.

MYERS, G. E. Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, n. 3, p. 747-764, 1981.

NAIR, S. S.; SHARMA, S.; PU, Y.; SUN, Q.; PAN, S.; ZHU, J. Y.; RAGAUSKAS, A. J. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of Nanolignin-Polyvinyl alcohol blends. **ChemSusChem**, v. 7, n. 12, p. 3513-3520, 2014.

NANAYAKKARA, B.; MANLEY-HARRIS, M.; SUCKLING, I. D.; DONALDSON, L. A. Quantitative chemical indicators to assess the gradation of compression wood. **Holzforschung**, v. 63, n. 4, p. 431-439, 2009.

NO, B. Y.; KIM, M. G. Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea-melamine-formaldehyde resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 6, p. 2559-2569, 2004.

NOCANDA, X. W. **A synthetic and spectrometric study of the initial phases in Urea-formaldehyde Resin formation**. 1998. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química, Rhodes University, Grahamstown, 1998.

NORGREN, Magnus; EDLUND, Håkan. Lignin: Recent advances and emerging applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, n. 5, p. 409-416, 2014.

PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. **Chemical Engineering & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.29-41, Wiley, 2011.

PARK, B. D.; JEONG, H. W. Hydrolytic stability and crystallinity of cured urea-formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 6, p. 524-529, 2011.

PARK, B. D.; LEE, S. M.; PARK, J. Y. ¹³C-NMR Spectroscopy of Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Different Formaldehyde/Urea Mole Ratios. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 63-72, 2008.

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

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Third edition. CRC press, 658p, 2018.

POPA, V. I.; CAPRARU, A. M.; GRAMA, S.; MALUTAN, T. Nanoparticles based on modified lignins with biocide properties. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, n. 3, p. 221, 2011.

QIAN, Y.; ZHANG, Q.; QIU, X.; ZHU, S. CO₂-responsive diethylaminoethyl-modified lignin nanoparticles and their application as surfactants for CO₂/N₂-switchable Pickering emulsions. **Green chemistry**, v. 16, n. 12, p. 4963-4968, 2014.

RALPH, J.; LAPIERRE, C.; BOERJAN, W. Lignin structure and its engineering. **Current opinion in biotechnology**, v. 56, p. 240-249, 2019.

RALPH, J.; LUNDQUIST, K.; BRUNOW, G.; LU, F.; KIM, H.; SCHATZ, P. F.; MARITA, J. M.; HATFIELD, R. D.; RALPH, S. A.; CHRISTENSEN, J. H.; BOERJAN, W. Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. **Phytochemistry reviews**, v. 3, n. 1-2, p. 29-60, 2004.

RANGAVAR, H.; HOSEINY, M. S. The effect of nanocopper additions in a urea-formaldehyde adhesive on the physical and mechanical properties of particleboard manufactured from date palm waste. **Mechanics of Composite Materials**, v. 51, n. 1, p. 119-126, 2015.

REIS, M. F. C. **Efeito da adição de nanoargilas organofilizadas nas propriedades e na resistência da linha de cola do adesivo ureia-formaldeído**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018.

RICHTER, A. P.; BHARTI, B.; ARMSTRONG, H. B.; BROWN, J. S.; PLEMMONS, D.; PAUNOV, V. N.; STOYANOV, D. S.; VELEV, O. D. Synthesis and characterization of biodegradable lignin nanoparticles with tunable surface properties. **Langmuir**, v. 32, n. 25, p. 6468-6477, 2016.

RICHTER, A. P.; BROWN, J. S.; BHARTI, B.; WANG, A.; GANGWAL, S.; HOUCK, K.; HUBAL E. A. C.; PAUNOV, V.N.; STOYANOV S. D. VELEV, O. D. An environmentally benign antimicrobial nanoparticle based on a silver-infused lignin core. **Nature nanotechnology**, v. 10, n. 9, p. 817, 2015.

SHEYKHI, Z. H.; TABARSA, T.; MASHKOUR, M. Effects of nano-cellulose and resine on MDF properties produced from recycled mdg using electrolise method. **Journal of Wood and Forest Science and Technology**, v.23, n.3, p. 271-288, 2016.

SHIKINAKA, K.; FUJII, N.; EGASHIRA, S.; MURAKAMI, Y.; NAKAMURA, M.; OTSUKA, Y.; OHARA, S.; SHIGEHARA, K. Polyfunctional nanometric particles obtained from lignin, a woody biomass resource. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1914-1916, 2010.

SHREVE, R. N.; BRINK JR.; J. A.; **Indústrias de Processos Químicos**, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A. 717p. 1997.

SILMORE, K. S.; GUPTA, C.; WASHBURN, N. R. Tunable Pickering emulsions with polymer-grafted lignin nanoparticles (PGLNs). **Journal of colloid and interface science**, v. 466, p. 91-100, 2016.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: fundamentals and applications. Academic Press Inc., San Diego, CA, 1993.

SORATTO, D. N. **Adição de nano e microcelulose em adesivo tanino-formaldeído para a produção de painéis OSB**. 2019. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2019.

SOUZA, L. D. S. Adesivos ureia-formaldeído e sua aplicação na produção de painéis de madeira. III CBCTEM – **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**. Florianópolis, 2017.

TAGHIYARI, H. R.; BIBALAN, O. F. Effect of copper nanoparticles on permeability, physical, and mechanical properties of particleboard. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 71, n. 1, p. 69-77, 2013.

TEN, E.; LING, C.; WANG, Y.; SRIVASTAVA, A.; DEMPERS, L. A.; VERMERRIS, W. Lignin nanotubes as vehicles for gene delivery into humans' cells. **Biomacromolecules**, v. 15, n. 1, p. 327-338, 2014.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; RAGHAVAN, P.; & KESSLER, M. R. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072-1092, 2014.

THELIANDER, H. Withdrawing lignin from black liquor by precipitation, filtration and washing. In: **2008 Nordic Wood Biorefinery Conference, March 11-14, Stockholm, Sweden**. 2008.

TOLEDANO, A.; GARCÍA, A.; MONDRAGON, I.; LABIDI, J. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 1, p. 38-43, 2010.

VALLE, A. C. M. **Análise das propriedades físicas e mecânicas de painéis MDP de madeira de eucalipto com adição de nanopartículas de sílica ao adesivo uréia-formaldeído**. 2015. Trabalho De Conclusão De Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Estadual Paulista, Itapeva, 2015.

VEIGEL, S.; RATHKE, J.; WEIGL, M.; GINDL-ALTMUTTER, W. Particle board and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. **Journal of nanomaterials**, ID 158503, p. 8, 2012.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **Bioresource**, v. 6, n. 3, p. 3547-3568, 2011.

WANG, B.; ZHANG, Y.; TAN, H.; GU, J. Melamine-urea-formaldehyde resins with low formaldehyde emission and resistance to boiling water. **Pigment & Resin Technology**, 2019.

WOLKOFF, P.; NIELSEN, G. D. Non-cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor air guideline. **Environment international**, v. 36, n. 7, p. 788-799, 2010.

XIONG, K.; JIN, C.; LIU, G.; WU, G.; CHEN, J.; KONG, Z. Preparation and characterization of lignin nanoparticles with controllable size by nanoprecipitation method. **Chemistry and Industry of Forest Products**, v. 35, p. 85-92, 2015.

XU, C.; ARANCON, R. A. D.; LABIDI, J.; LUQUE, R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7485-7500, 2014.

YAN, K.; LIU, F.; CHEN, Q.; KE, M.; HUANG, X.; HU, W.; ZHOU, B.; ZHANG, X.; YU, H. Pyrolysis characteristics and kinetics of lignin derived from enzymatic hydrolysis residue of bamboo pretreated with white-rot fungus. **Biotechnology for biofuels**, v. 9, n. 1, p. 76, 2016.

YANG, W.; DOMINICI, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D. Effect of lignin nanoparticles and masterbatch procedures on the final properties of glycidyl methacrylate-g-poly (lactic acid) films before and after accelerated UV weathering. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 833-844, 2015c.

YANG, W.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; GIOVANALE, G.; MAZZAGLIA, A.; BALESTRA, G. M.; KENNY, J.M.; PUGLIA, D. Synergic effect of cellulose and lignin nanostructures in PLA based systems for food antibacterial packaging. **European Polymer Journal**, v. 79, p. 1-12, 2016b..

YANG, W.; FORTUNATI, E.; DOMINICI, F.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D. Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic (acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 126-139, 2015a.

YANG, W.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D. Structure and properties of biodegradable wheat gluten bionanocomposites containing lignin nanoparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 348-356, 2015b.

YANG, W.; OWCZAREK, J. S.; FORTUNATI, E.; KOZANECKI, M.; MAZZAGLIA, A.; BALESTRA, G. M.; KENNY, J. M.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in poly(vinyl alcohol)/chitosan films for active packaging. **Industrial crops and products**, v. 94, p. 800-811, 2016a.

YANG, W.; RALLINI, M.; NATALI, M.; KENNY, J.; MA, P.; DONG, W.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: a comparative study. **Materials & Design**, v. 161, p. 55-63, 2019.

YEARLA, S. R.; PADMASREE, K. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 4, p. 289-302, 2016.

YIAMSASAWAS, D.; BECKERS, S. J.; LU, H.; LANDFESTER, K.; WURM, F. R. Morphology-controlled synthesis of lignin nanocarriers for drug delivery and carbon materials. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 3, n. 10, p. 2375-2383, 2017.

ZHANG, H.; ZHANG, J.; SONG, S.; WU, G.; PU, J. Modified nanocrystalline cellulose from two kinds of modifiers used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea-formaldehyde resin adhesive. **Bioresources**, v.6, n.4, p.4430-4438, 2011.

ZHANG, J.; SONG, F.; TAO, J.; ZHANG, Z.; SHI, S. Q. Research Progress on Formaldehyde Emission of Wood-Based Panel. **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, 2018.

ZHANG, J.; WANG, X.; ZHANG, S.; GAO, Q.; LI, J. Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 5500-5514, 2013.

ZHAO, J.; XIUWEN, W.; HU, J.; LIU, Q.; SHEN, D.; XIAO, R. Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 133-138, 2014.

ZHAO, S.; ABU-OMAR, M. M. Synthesis of renewable thermoset polymers through successive lignin modification using lignin-derived phenols. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5059-5066, 2017.

ZHIMING, L.; GUOCHAO, L.; HAIYING, W. Preparation method of nanolignin with controllable particle size. **Chinese patent CN A**, v. 103145999, 2013.

ZHIQIANG, S.; WENFENG, S.; JUN, Z.; BAOYOU, Z.; BIN, Z. Y.; LEI, Y.; HUANG LU.; MING, L. U. Method for preparing nanolignin by using supercritical anti-solvent technology. **Chinese patent no. CN A**, v. 102002165, 2011.

ZHU, W.; WESTMAN, G.; THELIANDER, H. Investigation and characterization of lignin precipitation in the LignoBoost process. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 34, n. 2, p. 77-97, 2014.

ZIMNIEWSKA, M.; KOZŁOWSKI, R.; BATOG, J. Nanolignin modified linen fabric as a multifunctional product. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 484, n. 1, p. 43/ [409] - 50/ [416], 2008.

CAPÍTULO 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLIGNINA KRAFT E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar a nanolignina kraft de pinus e eucalipto e seus efeitos nas propriedades de adesivo ureia-formaldeído comercial para colagem de madeira, tendo como objetivos específicos: avaliar o efeito do número de passagens da suspensão de lignina kraft no moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo para obtenção das nanopartículas; caracterizar as nanoligninas e avaliar o efeito da adição destas nas propriedades de adesivos ureia-formaldeído para colagem de juntas de madeira. As nanoligninas foram produzidas a partir da lignina kraft, de pinus e eucalipto, por meio de dois níveis de passagens pelo moinho, sendo 5 e 10 passes. A caracterização das partículas e nanopartículas de lignina kraft foi realizada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, determinação de lignina solúvel e insolúvel, técnica de FTIR, análise termogravimétrica, composição elementar e o teor de cinzas. A modificação do adesivo comercial de ureia-formaldeído foi feita adicionando-se 0,5; 1; 1,5 e 2% de nanoligninas kraft em solução (5% m/v), em relação ao seu teor de sólidos. Os adesivos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos, pH, viscosidade, gel-time e tempo de trabalho. O desempenho dos adesivos foi avaliado por meio do ensaio de resistência ao cisalhamento, na linha de cola, nas condições seco e úmido. As nanopartículas, em geral, se apresentaram em aglomerados com dimensões em torno de 200 nm e suas estabilidade térmica e estrutura química não foram afetadas pelo método mecânico de obtenção. Em relação às propriedades adesivas, a adição de nanolignina kraft de pinus e eucalipto ao adesivo reduziu os valores de viscosidade, chegando a 6,67 cP, e os valores de teor de sólidos, que chegou a 40% para adesivos modificados com de 2% de nanolignina para ambas espécies. Já o tempo de trabalho aumentou em aproximadamente 100% com a adição de 0,5 para 2% de nanolignina. A adição de nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído ocasionou redução da resistência ao cisalhamento das juntas coladas, na condição seca e úmida, devido ao excesso de água presente nas suspensões. Sendo assim, recomenda-se a secagem das suspensões para obtenção e aplicação das nanoligninas em pó. Os melhores tratamentos foram aqueles contendo 0,5% de nano lignina de pinus e eucalipto, de ambos os passes.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Viscosidade. Pinus. Eucalipto.

ABSTRACT

The aim of this work was to produce and characterize nanolignin kraft from pine and eucalyptus and its effects on the properties of commercial urea-formaldehyde adhesive for wood bonding, having as specific objectives: to evaluate the effect of the number of passes of the kraft lignin suspension in the mill SuperMasscolloider Masuko Sangyo to obtain nanoparticles; characterize the nanolignins and evaluate the effect of their addition on the properties of urea-formaldehyde adhesives for bonding wooden joints. Nanolignins were produced from kraft lignin, pine and eucalyptus, through two levels of passes through the mill, 5 and 10 passes. The characterization of kraft lignin particles and nanoparticles was performed using the scanning and transmission electron microscopy technique, determination of soluble and insoluble lignin, FTIR technique, thermogravimetric analysis, elemental composition and ash content. The modification of the commercial urea-formaldehyde adhesive was done by adding 0.5; 1; 1.5 and 2% kraft nanolignins in solution, in relation to their solids content. The adhesives were characterized in terms of solids content, pH, viscosity, gel-time and working time. The performance of the adhesives was evaluated by means of the shear resistance test, in the glue line, in dry and wet conditions. The nanoparticles, in general, were presented in clusters with dimensions around 200 nm and their thermal stability and chemical structure were not affected by the mechanical method of obtaining them. Regarding the adhesive properties, the addition of pinewood and eucalyptus kraft nanolignin to the adhesive reduced the viscosity values, reaching 6.67 cP, and the solids content values, which reached 40% for modified adhesives with 2% nanolignin for both species. The working time increased by approximately 100% with the addition of 0.5 to 2% nanolignine. The addition of nanolignins to the urea-formaldehyde adhesive caused a reduction in the shear strength of the glued joints, in dry and wet conditions, due to the excess of water present in the suspensions. Therefore, it is recommended to dry the suspensions to obtain and apply the powdered nanolignins. The best treatments were those containing 0.5% of pine and eucalyptus nano lignin, from both passes.

Keywords: Nanotechnology. Viscosity. Pine. Eucalyptus.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor de polpa celulósica do mundo, atingindo a produção de 21,0 milhões de toneladas de polpa, ficando atrás somente do Estados Unidos que produzem cerca de 52,1 milhões de toneladas. Houve um aumento da produção em relação a 2019 (+6,6%), em função do cenário de pandemia e do novo formato de consumo das famílias (IBÁ, 2021). Esse grande volume de produção trouxe como consequência o aumento da quantidade de resíduos e coprodutos gerados pelas indústrias de celulose e papel, destacando-se o licor negro.

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN, 2020), em 2019 as indústrias brasileiras de celulose e papel produziram aproximadamente 22,8 milhões de toneladas de licor negro e, a principal forma de aproveitamento desse licor, tem sido por meio da sua queima, por ser rico em lignina, que são compostos majoritariamente formados por carbono, possuindo alto poder calorífico.

Em 2018, a indústria de papel e celulose foi responsável por 4,9% do consumo energético total do país, o que representa algo em torno de 14869 GWh. No mesmo contexto, a geração de energia por meio de biomassa, incluindo o licor negro, foi de 50104 GWh, representando 8,6% da geração total (EPE, 2020). Essa estratégia de aproveitamento do licor negro para a geração de energia fez com que a maioria das indústrias de celulose e papel se tornassem superavitárias.

Porém, a quantidade de licor produzida pelo processo de polpação tem sido maior do que a quantidade de caldeiras disponíveis para queima, fazendo-se necessário dar uma destinação correta e até rentável, que tem sido feito por meio da instalação de biorrefinarias nas plantas industriais para extração de lignina, produção de etanol, metanol, biogás, gás de síntese, entre outros produtos (NALI, RIBEIRO, HORA, 2016).

Aliado a esses fatos, a produção de painéis de madeira reconstituída é crescente, tendo o Brasil uma produção de 8,2 milhões de m³ no ano de 2018, estando entre os dez maiores produtores mundiais (IBÁ, 2019). Esse aumento implica em um maior consumo de adesivos, sendo a ureia-formaldeído o principal aglutinante utilizado para a fabricação de painéis na indústria moveleira. No entanto, esse adesivo é obtido de fonte não renovável, emite formaldeído em condições de alta umidade relativa e possui baixa resistência à umidade (FERREIRA, 2017).

A reversibilidade da formação da ligação de aminometileno, devido à hidrólise dos adesivos de ureia-formaldeído, é que explica a baixa resistência à água desses adesivos quando

entram em contato com a água ou quando estão em ambientes com alta umidade relativa. Esse processo de hidrólise também resulta na emissão de formaldeído por painéis fabricados com esse tipo de adesivo (DUNKY, 2018) (PIZZI; MITTAL, 2018).

Como consequência, muitos estudos relacionados com a emissão de formaldeído, vem sendo desenvolvidos na tentativa de minimizá-la, uma vez que as normas e as legislações vêm exigindo limites de emissão cada vez mais baixos, por ser considerada uma substância tóxica à seres humanos em altas concentrações e cancerígena em baixas concentrações por longos períodos de tempo (KHODER et al., 2000; KIM et al., 2006).

Visando minimizar tais problemas relacionados aos adesivos aplicados nos painéis de madeira, várias nanopartículas vêm sendo testadas, tais como: celulose nanocristalina (MESQUITA, 2017; FERREIRA, 2017), celulose nanofibrilada (KWON et al., 2015) e nanoargilas (REIS, 2018). A lignina kraft, proveniente do licor negro, surge como uma nova alternativa dentre novos materiais a serem tratados em escala nanométrica, uma vez que ainda é pouco explorada para aplicações em adesivos.

O desenvolvimento da nanolignina tem vantagens importantes, tais como melhorar sua incorporação e dispersão em polímeros e apresentar maior atividade antioxidante, devido ao aumento da área superficial, quando comparada à lignina em escala macro (YEARLA; PADMASREE, 2016; NAIR et al., 2014). Além disso, as nanopartículas possuem grupos funcionais que podem ser quimicamente modificados, o que aumenta significativamente o seu potencial de aplicação (FIGUEIREDO et al., 2018).

Com isso, justifica-se o desenvolvimento de pesquisas que possam contribuir para melhorar o desempenho dos adesivos a base de ureia-formaldeído, principalmente em relação à resistência à umidade e emissão de formaldeído, tornando-o mais sustentável na indústria madeireira e agregando maior valor comercial à lignina.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar nanolignina kraft de pinus e eucalipto e avaliar seus efeitos nas propriedades de adesivo à base de ureia-formaldeído para colagem de madeira.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do número de passagens das suspensões de lignina kraft no moinho SuperMassColloider para obtenção das nanopartículas, por meio da sua caracterização.
- Avaliar o efeito da adição de nanolignina kraft nas propriedades de adesivo ureia-formaldeído comerciais.
- Avaliar o efeito da adição de nanolignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído na resistência ao cisalhamento de juntas coladas de madeira de pinus.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Obtenção e caracterização das ligninas e nanoligninas kraft

As ligninas kraft, em pó, de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram fornecidas por empresas produtores de celulose e papel, obtidas a partir do licor negro resultante do processo de polpação da celulose.

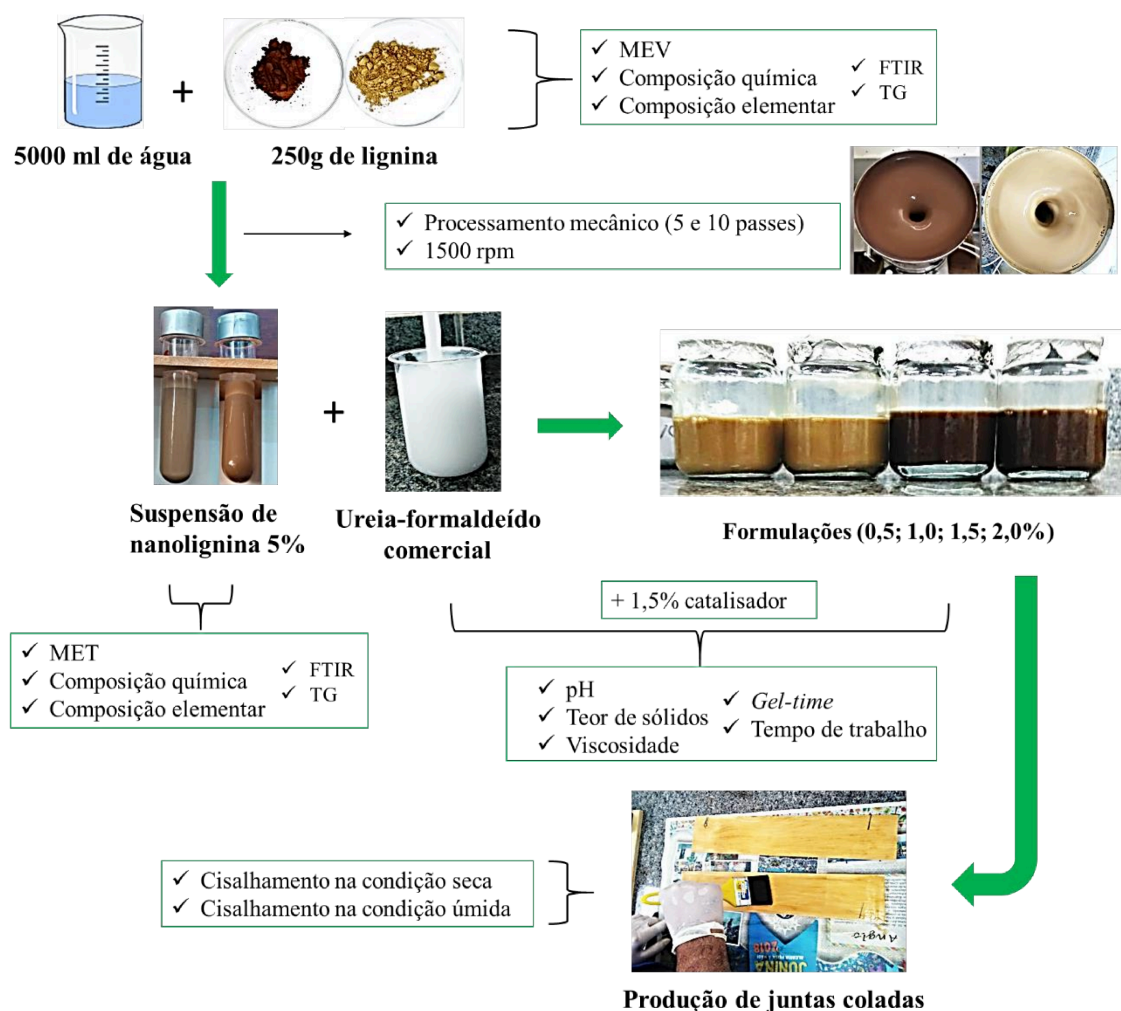
As nanoligninas kraft de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram obtidas por método mecânico a partir do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 à 1500 rpm com eficiência energética de 1.0×10^4 kWh/ton. Inicialmente, foi obtido o teor absolutamente seco (AS) das ligninas, para que em seguida fossem preparados 6 litros de suspensão de cada nanolignina para os dois passes, com consistência de 5% m/v. A distância entre os discos do moinho foi ajustada em 100 µm conforme descrito por Wang et al. (2012).

Para cada tipo de lignina, dois níveis de processamento correspondentes ao número de passagens no moinho foram avaliados, sendo 5 e 10 passes. O procedimento de preparo das nanoligninas durou aproximadamente 45 min para 5 passes e 90 minutos para 10 passes.

3.2. Planejamento das análises

As análises realizadas abrangem amostras de todas as etapas do trabalho, para as duas espécies em estudo, partindo das ligninas kraft de até a colagem de juntas de madeira, conforme a Figura 1.

Figura 1 – Distribuição das análises para as diferentes etapas do trabalho



Fonte: O Autor.

3.3. Descrição das análises

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizada para obter a morfologia das ligninas kraft, utilizando o microscópio eletrônico de varredura - JEOL - JSM-6010 LA. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para obter a morfologia das nanoligninas kraft por meio do microscópio eletrônico de transmissão Zeiss EM 109. O diâmetro médio das partículas e nanopartículas foi determinado por análise de imagem digital, sendo realizadas 100 medições para cada tipo de lignina.

A determinação do teor de lignina insolúvel, em meio ácido, foi realizada de acordo com o método Klason, segundo a norma Tappi T222 om-98 (1998) modificada por Gomide e Demuner (1986). O teor de lignina solúvel foi determinado empregando o filtrado da hidrólise ácida obtido no método Klason, o qual foi analisado pela espectroscopia na região do ultravioleta (GOLDSCHIMID, 1971).

Os grupamentos químicos existentes em cada tipo de lignina e nanolignina kraft foram obtidos a partir da técnica de FTIR por meio de um espectrômetro, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400-4000 cm^{-1} . Foram utilizados 2 mg de amostras que foram analisadas no espectrofotômetro Varian 660-IR. Foram realizadas 32 scans (leitura) por amostra, com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

As análises termogravimétricas das ligninas e nanoligninas foram realizadas no equipamento DTG-60 da Shimadzu, sob atmosfera de gás nitrogênio, com uma vazão constante de 50 ml.min^{-1} . Os termogramas serão obtidos a partir da temperatura ambiente, em torno de 25 °C, até a temperatura máxima de 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. As curvas termogravimétricas (TGA) representam a perda de massa, em miligramas, em função da temperatura, enquanto as curvas DTGA correspondem à derivada primeira das curvas TG e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura.

A análise elementar foi realizada no equipamento CHNS-O modelo LECO, com 2,5 mg do material em granulometria menor que 200 mesh, com os percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre determinados no módulo TruSpec CHNS Micro e o de oxigênio, no módulo TruSpec Oxygen Add-On. O teor de cinzas foi determinado segundo a norma Tappi T211 om-97 (1998).

3.3.1. Adição de nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído comercial

As formulações adesivas foram preparadas adicionando-se ao adesivo comercial de ureia-formaldeído, 0,5; 1; 1,5 e 2% de nanolignina kraft em suspensão (5% m/v), em relação ao teor de sólidos do mesmo, sendo o adesivo comercial puro, a testemunha. A mistura das suspensões de nanopartículas de lignina com o adesivo foi feita manualmente, durante um minuto em temperatura ambiente.

3.3.2. Propriedades dos adesivos

As formulações adesivas foram caracterizadas com adição de catalisador sulfato de amônio (20% m/v), no teor de 1,5%, em relação à massa de adesivo, determinando-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e tempo de trabalho.

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013). Foram pesados 2g de adesivo em placas de petri, previamente taradas. As amostras em triplicata, foram colocadas em estufa à 103°C por 15 h. Depois as amostras foram

resfriadas em dessecadores e pesadas. O teor de sólidos foi determinado pela razão entre a massa seca e a massa úmida de cada amostra.

A determinação do pH foi realizada em pHmetro digital, a temperatura de 25°C, calibrado a pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Foram utilizadas aproximadamente 200 ml dos adesivos em três repetições, segundo a norma ASTM E70-07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (ASTM, 1998). Utilizou-se viscosímetro de Brookfield-LV (cp), com haste (spindle) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 150 ml.

O tempo de gelatinização foi determinado por meio de amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocados 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 mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 180°C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo em cada temperatura, conforme a norma ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999).

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com o auxílio de um cronômetro, a fim de verificar a influência das nanoligninas sobre a velocidade de cura dos adesivos formulados sendo o ponto de parada da contagem do tempo, o valor de viscosidade de 10000 cP (CARNEIRO, 2006).

3.3.3. Resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas

3.3.3.1. Produção de juntas coladas

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, foram utilizadas lâminas de madeira de *Pinus* sp, cuja caracterização está representada na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização físico-química e mecânica da madeira de pinus

PROPRIEDADE	VALOR MÉDIO
Extrativos totais (%)	4,75
Lignina Insolúvel (%)	28,54
Lignina Solúvel (%)	0,15
Lignina total (%)	28,69
Holocelulose (%)	66,55
Teor de Cinzas (%)	0,29
Densidade básica (g.cm⁻³)	0,490
Resistência ao cisalhamento (MPa) – 12% umidade	6,91

Fonte: O Autor.

As lâminas foram confeccionadas com as dimensões de 0,65 x 9,0 x 40,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, que foram coladas empregando-se uma gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo. Após a aplicação do adesivo, em face dupla, as lâminas foram pré-prensadas a frio por quatro minutos e, em seguida foram prensadas em prensa hidráulica à 180°C e pressão de 12 kgf/cm², durante 8 minutos.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em câmara de climatização a 20 ± 2°C de temperatura e 65 ± 3% de umidade relativa até atingir massa constante.

3.3.3.2. Resistência ao cisalhamento

Depois das lâminas acondicionadas, os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões de 1,3 x 2,54 x 8,26 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento, na condição seca, de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

A determinação da resistência ao cisalhamento, na condição úmida, após 24 horas de imersão em água à 20 ± 3°C, foi feita de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT, 2006).

3.4. Delineamento experimental

3.4.1. Propriedades das ligninas e nanoligninas

Para avaliar o efeito da fonte de lignina e do número de passes nas propriedades das nanoligninas, o experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial, resultando em 6 tratamentos compostos de 2 tipos de nanolignina (pinus e eucalipto) e 3 níveis de obtenção da nanolignina (0, 5 e 10 passes), com três repetições cada,

totalizando em 18 unidades amostrais. Os dados foram submetidos à análise de variância e foi realizado o teste de Tukey ($p < 0,05$) para comparação das médias.

3.4.2. Efeito da adição de nanoligninas nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído

Para avaliar o efeito da adição das nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído, o experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial, resultando em 17 tratamentos, compostos de 2 tipos de nanolignina (pinus e eucalipto) e 2 níveis de obtenção da nanolignina (passes) e 4 concentrações da nanolignina (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%) mais o tratamento controle (0%), com três repetições cada, totalizando 51 unidades amostrais. Os resultados foram submetidos à análise de variância e quando verificado efeito significativo, as médias foram comparadas entre si por meio do teste de Tukey ($p < 0,05$). Para os dados quantitativos, quando necessário, foram ajudados modelos de regressão que melhor representaram o comportamento da variável dependente em relação a variável independente, baseando-se nos coeficientes da regressão, coeficientes de determinação e análises dos resíduos. Os tratamentos também foram comparados com a testemunha, pelo teste Dunnett ($p < 0,05$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das ligninas kraft e nanoligninas

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios das propriedades das ligninas e nanoligninas de pinus e eucalipto.

Para as propriedades lignina solúvel, lignina insolúvel, lignina total, teor de cinzas e para os teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio (composição elementar) a análise de variância indicou interação significativa entre o tipo de lignina e o número de passes pelo moinho, sendo necessário o desdobramento das interações.

Já para pH e teor de enxofre (composição elementar) a análise de variância indicou interação não-significativa entre o tipo de lignina e o número de passes pelo moinho, e de acordo com o teste F, os efeitos simples dos fatores não tiveram diferença estatísticas entre os seus níveis, nem em relação ao tratamento testemunha, sendo 3,2 e 2,09 % os valores médios de pH e do teor de enxofre da lignina de pinus, respectivamente, e 3,5 e 1,97% para a lignina de eucalipto. O teor de enxofre é maior em ligninas oriundas do processo kraft quando comparado à lignina *in natura*, pois, o enxofre presente no licor branco ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$) se dissocia durante

o processo de polpação e pode se ligar às moléculas de lignina presente nos cavacos de madeira (HUANG; FU; GAN, 2019).

Tabela 2 – Valores médios de composição química estrutural e elementar das ligninas (0) nanoligninas (5 e 10) de pinus e eucalipto

PROPRIEDADES	Espécie					
	Pinus			Eucalipto		
	Número de passes no moinho					
	0	5	10	0	5	10
Lignina solúvel (%)	1,16 aB	1,99 aA	1,03 aB	8,43 bA	10,61 bB	8,66 bA
Lignina insolúvel (%)	94,82 aA	91,82 aB	91,67 aB	88,46 bA	84,72 bC	86,99 bB
Lignina total (%)	95,98 aA	93,81 aB	92,70 aC	96,89 bA	95,53 bB	95,64 bB
Arabinanas (%)	0,6 aA	0,2 B	0,2 B	0,1 bA	ND	ND
Galactanas (%)	1,1 aA	0,56 aB	0,55 aB	0,2 bA	0,1 bA	0,12 bA
Glicanas (%)	1,4 aA	0,9 aB	0,8 aB	0,4 bA	0,21 bB	0,19 bB
Xilanas (%)	0,8 aA	0,5 bB	0,4 bB	1,2 bA	0,71 aB	0,69 aB
Mananas (%)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Teor de cinzas (%)	2,37 aC	2,51 aB	2,72 aA	0,32 bB	0,65 bA	0,69 bA
Composição elementar (%)	C	67,2 aA	64,9 aC	66,0 aB	61,30 bB	60,30 bC
	N	0,21aA	0,18 aB	0,17 aB	0,12 bB	0,17 bA
	H	4,6 aA	4,55 aA	4,62 aA	5,71 bA	4,48 bB
	O	29,10 aA	29,00 aA	28,90 aA	25,00 bA	25,20 bA

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para um mesmo número de passes pelo moinho e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$).

*ND – não detectado

Fonte: O Autor.

Os valores médios de composição química estrutural obtidos neste estudo foram similares aos observados por Ferreira (2017) em seu estudo com lignina kraft de eucalipto adicionada ao adesivo ureia-formaldeído para a colagem de madeira sólida e reconstituída; Luz (2019), avaliando a reologia do ligante asfáltico modificado com lignina kraft de pinus e Vaz Jr. et al. (2020) que descreve a aplicação otimizada das técnicas analíticas na caracterização físico-química de amostras de lignina kraft.

Nota-se que, principalmente para pinus, na conversão de lignina para nanolignina, os valores de lignina total foram reduzidos. Nota-se também que, carboidratos estão presentes em baixos teores nas ligninas Kraft, dados considerados favoráveis para a síntese dos adesivos e que na conversão de lignina para nanolignina, os valores de carboidratos foram reduzidos. Os processos de recuperação da lignina contida no licor negro se baseiam no método de precipitação ácida (LEBO; GARGULAK; MCNALLY 2002), e, segundo Alekhina et al. (2015), essa contaminação da lignina por carboidratos está relacionada à menor solubilidade das hemiceluloses em meio ácido, que podem ter se precipitado juntamente com a lignina, durante o processo de precipitação ácida. Pode ser que, para preparação das suspensões para obtenção das nanopartículas, esses carboidratos foram solubilizados na água, o que resultou nesse decréscimo dos valores dos mesmos.

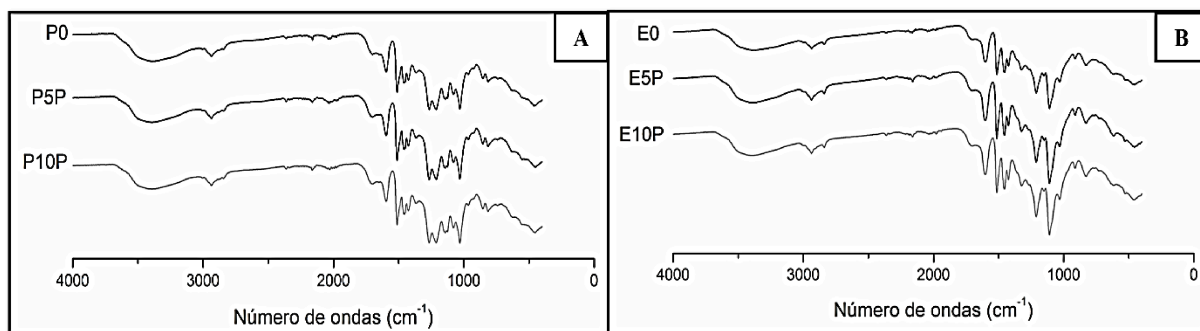
Os teores de lignina solúvel e insolúvel são determinados, pelo método Klason, a partir das porções não-condensada e condensada das moléculas de lignina e, em geral, as ligninas de coníferas são altamente condensadas, enquanto ligninas de folhosas são menos condensadas (COLODETTE; GOMES, 2015). Dessa forma, conforme dados da Tabela 2, as ligninas/nanoligninas kraft de eucalipto apresentam menores teores de lignina insolúvel em comparação às ligninas/nanoligninas kraft de pinus, e podem ser consideradas menos condensadas, ou seja, mais acessível pelos reagentes durante as modificações químicas.

Segundo Huang; Fu; Gan, (2019) os teores de carbono e hidrogênio de ligninas kraft são em média 66 e 5,8%, respectivamente, valores semelhantes aos obtidos nesse trabalho.

Pode-se também observar que os valores de composição química e elementar obtidos para as ligninas, tanto de pinus e eucalipto, não foram alterados bruscamente, quando comparado aos valores obtidos para as nanoligninas oriundas das mesmas espécies. Com isso, fica evidente por meio desta análise que o processamento mecânico, ao utilizar o moinho SuperMassColoider, não causou modificações das ligninas, resultado também encontrado por Lopes (2018) e Nair et al. (2014).

As ligninas e nanoligninas de pinus e eucalipto foram analisadas usando espectroscopia de infravermelho (FTIR), para observar as possíveis mudanças químicas em suas composições depois das passagens pelo moinho (Figura 2). Os espectros de absorção no infravermelho da lignina e das nanoligninas mostram bandas complexas. Isso ocorre devido à variedade do modo de vibração das ligações químicas presentes na estrutura destes biopolímeros. Pode-se observar que os espectros das ligninas e nanoligninas, dentro de cada espécie, são muito semelhantes entre si, o que é consoante com a análise de composição química desses materiais.

Figura 2 – Espectros de FTIR das ligninas e nanoligninas de pinus (A) e eucalipto (B)



P0 – Lignina de pinus; E0 – Lignina de eucalipto

P5P – Nanolignina de Pinus - 5 Passes; E5P – Nanolignina Eucalipto - 5 Passes

P10P – Nanolignina Pinus - 10 Passes; E10P – Nanolignina Eucalipto - 10 Passes

Fonte: O Autor.

Observa-se uma faixa de transmitância entre 3500 e 3100 cm^{-1} com pico em 3500 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento intramolecular das hidroxilas (-OH) aromáticas e alifáticas, (YAN et al., 2015). Os pequenos picos entre 2900 cm^{-1} – 2800 cm^{-1} , assim como os picos em 1455 e 1030 cm^{-1} são devido às vibrações de estiramento C-H , presentes nos grupos CH_2 e CH_3 (TEJADO et al., 2007).

O pico em 2350 cm^{-1} está relacionado ao estiramento do grupo carboxílico (C=O), sendo que a vibração molecular de C=O nesta banda corresponde ao grupo das cetonas (LOPES, 2018). Já as bandas entre 1700 e 1740 cm^{-1} referem-se ao estiramento de ligações C=O característico da lignina presentes nos grupos carbonil e carboxil (DERKACHEVA, SUKHOV, 2008).

Em aproximadamente 2150 cm^{-1} ocorre um pico de absorção referente à banda característica de ligação $\text{C}\equiv\text{C}$. Segundo, Coates e Penning (2000) em seu trabalho, atribuiu essas bandas a compostos acetilênicos.

As bandas de absorção entre 1400 e 1600 cm^{-1} estão relacionadas à vibração dos anéis aromáticos presentes na lignina devido ao estiramento das ligações C=C (GONUGUNTA, 2012). A banda 1370 cm^{-1} refere-se à deformação no plano de hidroxilas fenólicas (TEJADO et al., 2007).

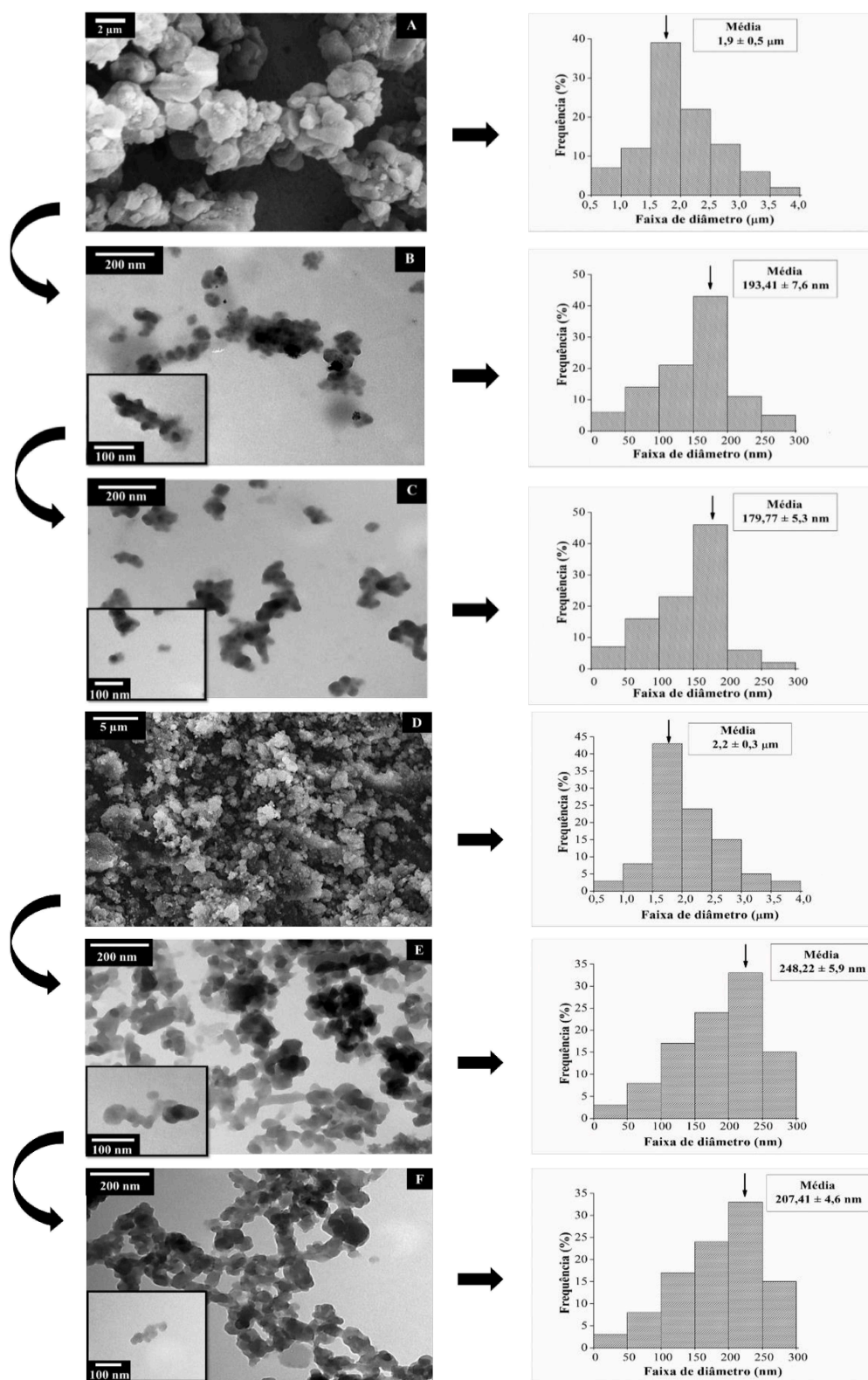
Também é possível observar bandas de absorção na faixa de 1300 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , indicando a presença de anéis guaiacílicos e siringílicos respectivamente, próprio de folhosas como o eucalipto, na estrutura química das nano ligninas obtidas. Esses picos também foram observados por Lopes (2018) e Watkins et al. (2015). Para o espectro da lignina e nanoligninas de pinus esses picos são pouco acentuados, demonstrando a presença do grupo guaiacil, típico da lignina de coníferas.

Os picos existentes por volta de 1050 cm^{-1} são devido às vibrações de éter alquílico (β -O-4) (GONUGUNTA, 2012). A deformação de ligações C-H aromáticos no plano e a deformação primária de C-O em álcoois primários estão associadas à banda 1031 cm^{-1} e, por último, a presença de enxofre evidenciada na banda 620 cm^{-1} (LIN; DENCE, 1992).

Verificou-se que o número de passes não modificou quimicamente as ligninas, independente da espécie. Nair et al. (2014), em seus estudos com nanolignina, também não verificaram nenhuma alteração na estrutura química ao longo do tratamento mecânico de obtenção das nanopartículas por meio da análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

As micrografias de MEV e MET (Figura 3) mostram a redução de tamanho das partículas de lignina de pinus e eucalipto da escala macro para nanoescala.

Figura 3 – Micrografias de MEV e MET das ligninas e nanoligninas de eucalipto e pinus: A e MEV das partículas de lignina de eucalipto (A) e pinus (D), MET nanoligninas de eucalipto (B) e pinus (E); MET nanoligninas de eucalipto (C) e pinus (F), após 10 passes no moinho e suas respectivas frequências de diâmetro.



Fonte: O Autor.

De acordo com as imagens de MEV, as partículas de lignina kraft tanto de eucalipto (A), quanto de pinus (E) apresentam formato irregular, com uma ampla distribuição de tamanho, estando em escala micrométrica. Podkościelna et al. (2015), e Lopes et al. (2017), em seus trabalhos com lignina kraft, observaram estruturas irregulares, de variados tamanhos, com outras estruturas menores irregulares aderidas.

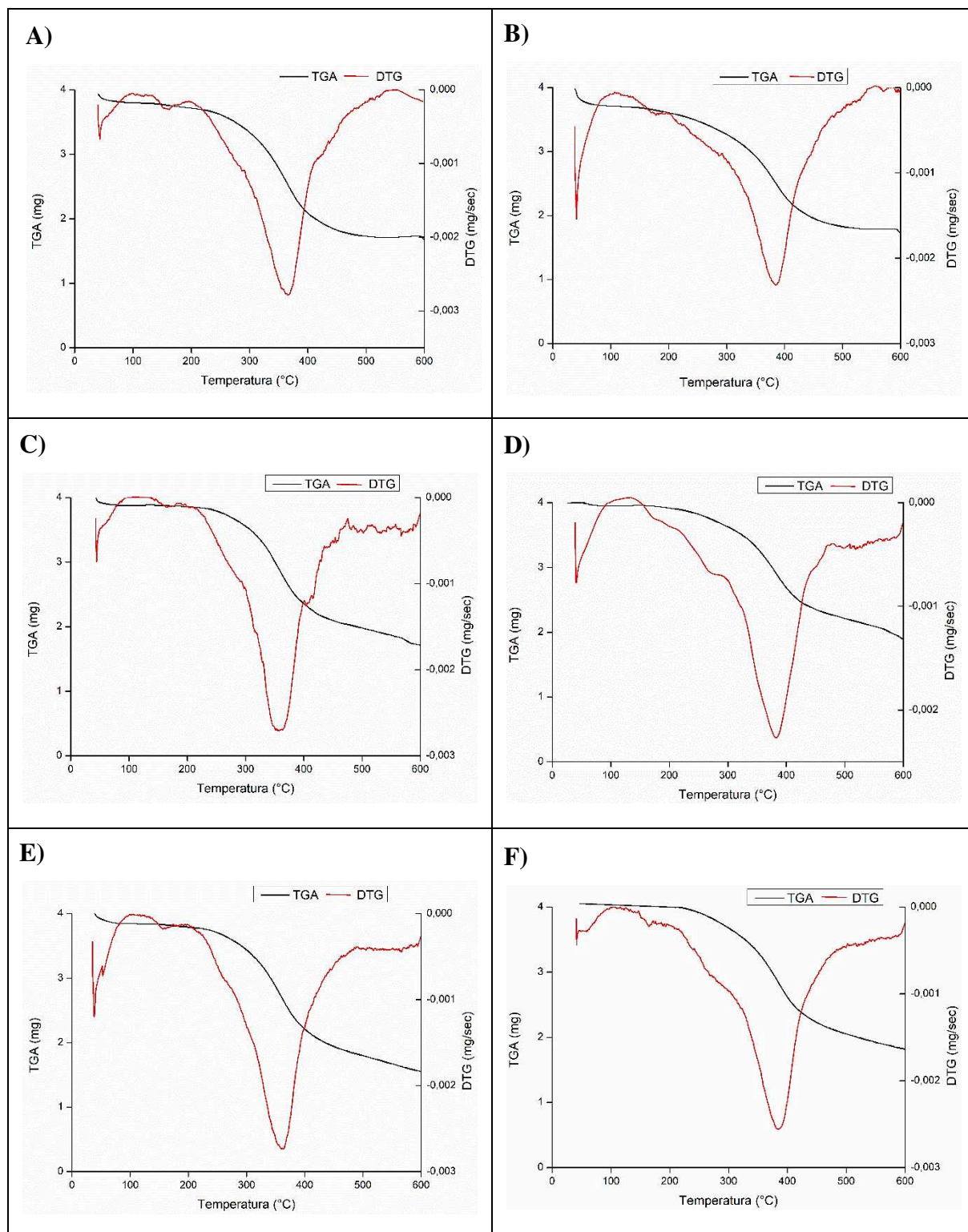
Ao analisar as imagens de MET, nota-se algumas estruturas isoladas, na escala nanométrica, com menos de 100 nm de diâmetro, tendendo para o formato esférico para os dois tipos de nanolignina. As nanopartículas, na sua maioria, se apresentam em aglomerados com variados formatos, com tamanhos em torno de 200 nm.

Nair et al. (2014) e Lopes et al. (2017), utilizando-se de métodos mecânicos para obtenção de nanoligninas em seus trabalhos, sendo eles homogeneização mecânica e moinho SuperMassColloider, respectivamente, observaram que as partículas se encontravam em escala nanométrica e em aglomerados, assim como visualizado nas micrografias.

Lievonen et al., (2016), mesmo utilizando-se de método químico para obtenção de nanoligninas, por meio de etilenoglicol, tiveram como resultados parte das nanopartículas individuais tendendo para esfericidade, e as demais partículas em aglomeração. Segundo os autores, essa tendência de aglomeração ocorre devido à grande área superficial das nanopartículas, que, para se estabilizarem, se ligam e formam esses conglomerados.

Na Figura 4 estão representadas as curvas termogravimétricas das nanoligninas de pinus e eucalipto. As curvas termogravimétricas (TGA) representam a perda de massa, em função da temperatura, enquanto as curvas DTGA correspondem à primeira derivada das curvas TGA e representam a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura. Já na Tabela 3 estão representadas as porcentagens de perda de massa por faixas de temperaturas, partindo de 101°C e indo até 600 °C.

Figura 4 – Análise termogravimétrica das nanoligninas de eucalipto e pinus: TGA/DTGA das ligninas de eucalipto (A) e pinus (B); TGA/DTGA das nanoligninas de eucalipto (C) e pinus (D) após 5 passes no moinho; TGA/DTGA das nanoligninas de eucalipto (E) e pinus (F) após 10 passes no moinho



Fonte: O Autor.

Tabela 3 – Porcentagens de perda de massa por faixas de temperaturas pré-definidas

Faixas de temperaturas (°C)	Lignina de Eucalipto		Lignina de Pinus	
	Perda massa por fase (%)	Perda massa acumulada (%)	Perda massa por fase (%)	Perda massa acumulada (%)
101-200	1	1	2	2
201-300	9	11	9	11
301-400	33	43	26	36
401-500	10	53	13	50
501-600	5	58	6	56
Massa residual	42	100	44	100

Faixas de temperaturas (°C)	Eucalipto 5 Passes		Pinus 5 Passes	
	Perda massa por fase (%)	Perda massa acumulada (%)	Perda massa por fase (%)	Perda massa acumulada (%)
101-200	1	1	1	1
201-300	9	10	9	10
301-400	32	43	25	36
401-500	10	53	12	48
501-600	6	59	6	54
Massa residual	41	100	45	100

Faixas de temperaturas (°C)	Eucalipto 10 Passes		Pinus 10 Passes	
	Perda massa por fase (%)	Perda massa acumulada (%)	Perda massa por fase (%)	Perda massa acumulada (%)
101-200	1	1	1	1
201-300	9	10	8	10
301-400	32	42	26	36
401-500	11	53	14	50
501-600	7	60	6	55
Massa residual	40	100	45	100

Fonte: O Autor.

O primeiro pico ocorre por volta dos 50°C pode ser atribuída à perda de umidade das nanopartículas, indicando secagem dos materiais (GUPTA, MOHANTY, NAYAK, 2014). As ligninas e nanoligninas de pinus e eucalipto usadas na análise apresentaram teor de umidade de $9 \pm 0,3\%$.

Picos na região de temperatura de 101–200 °C podem ser atribuídos tanto à degradação de compostos presentes nas ligninas/nanoligninas, como etilenoglicol, álcool furfurílico, ácido fórmico, formaldeído, dióxido de carbono e dióxido de enxofre resultante da degradação das cadeias laterais do fenilpropano da lignina, por meio da clivagem das ligações C-H, C-N e C-O (JAKAB et al., 1995), quanto à alguns carboidratos ligados à mesma, como as hemiceluloses, uma vez que as ligninas não apresentam 100% de pureza. Observa-se que a degradação térmica nesta faixa de temperatura variou de 1 a 2 %, independente da espécie.

Os picos que ocorrem entre 201 e 400 °C, são característicos da degradação de fenóis de baixa massa molar (Fang et al., 2015) e carboidratos. Sabe-se que processo de polpação não é totalmente seletivo para remoção da lignina da madeira; com isso a celulose e hemiceluloses são dissolvidas durante o cozimento, sendo natural encontrar esses compostos na lignina kraft (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2009). Somado a isso, tem-se a formação dos complexos lignina-carboidrato (CLC), desde o desenvolvimento da árvore, ocorrendo também no processo de polpação (LETUMIER et al. 2003). Foram observadas que as maiores porcentagens de perda de massa, independente da fonte de lignina, ocorreu nesse intervalo, correspondente também à quebra de compostos das cadeias alifáticas como álcoois alifáticos, ácidos e ésteres por volta de 300°C, e à clivagem de ligações C-C que são muito estáveis, que ocorrem entre 370 – 400 °C (BREBU; VASILE, 2010; GAMBARATO, 2014).

De acordo com Sen et al. (2015), a lignina kraft tem uma grande perda de massa (cerca de 40%) entre 200 e 600 °C, principalmente até 400 °C. A lignina e as nanoligninas de pinus tiveram as menores porcentagens de perda de massa nos picos de degradação máxima (~26%), indicando que são mais termicamente estáveis em relação à lignina e nanoligninas de eucalipto, que tiveram perda de massa de, aproximadamente, 32%, por apresentarem uma estrutura mais condensada, sendo mais difícil de ser degradada.

É possível observar que a lignina continua sendo degradada após atingir a taxa máxima de perda de massa, porém com menor intensidade. A partir de temperaturas próximas a 400 °C, verifica-se que a degradação térmica da madeira se tornou menor, correspondendo, principalmente, à degradação da fração lignina insolúvel. Nessa temperatura, a celulose e as hemiceluloses, componentes químicos em maior proporção na madeira, já foram degradadas e a perda de massa variou de 5 a 7%.

Observa-se também que tanto a lignina quanto as nanoligninas de eucalipto apresentaram menores porcentagens de massa residual quando comparadas à lignina e às nanoligninas de pinus, uma vez que estas apresentaram maiores teores de cinzas (inorgânicos) na sua composição química.

Zanatta et al. (2013), afirmam que o início da decomposição da lignina é possível em baixas temperaturas, podendo se iniciar em 60 °C em alguns casos e pode chegar à 950 °C. Brebu e Vasile (2010), relatam que a ampla faixa de degradação da lignina está relacionada aos diferentes grupos funcionais oxigenados em sua estrutura, o que fornece diferentes estabilidades térmicas.

Normalmente, as formulações para síntese do adesivo ureia-formaldeído atingem temperaturas máximas de 90 °C e as reações de polimerização (cura) do adesivo ocorre

geralmente em 130 °C (PIZZI; MITTAL, 2018). Com isso, não há risco de haver degradação parcial ou total das ligninas e nanoligninas nesses processos.

4.2. Caracterização dos adesivos aditivados com nanoligninas kraft de pinus e eucalipto.

A avaliação das propriedades dos adesivos modificados com nanoligninas kraft foram feitas utilizando-se o catalisador sulfato de amônia (1,5%).

Para a propriedade de pH, a análise de variância indicou efeito não significativo da interação entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, e de acordo com o teste F, os efeitos simples dos fatores não apresentaram diferença estatísticas entre os seus níveis, nem em relação ao tratamento testemunha (pH = 4,85), sendo 4,3 o valor médio de pH dos adesivos modificados. Esse baixo valor de pH deve-se ao fato de que o sulfato de amônio (catalisador) ter caráter ácido (MARQUES 2009) e as nanoligninas também possuem pH ácido (≈ 4).

Cabe salientar que o adesivo ureia-formaldeído polimeriza em condições ácidas, logo observa-se que a adição de nanolignina pode proporcionar tais condições, podendo agir também como um catalisador para desencadear as reações necessárias para polimerização do adesivo formulado, podendo ter como consequência uma redução no consumo do catalisador sulfato de amônia (FERREIRA, 2017).

A análise de variância para a viscosidade indicou efeito não significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho. Porém, as interações duplas entre tipo de nanolignina e suas porcentagens, tipo de nanolignina e o número de passes pelo moinho, e as porcentagens adicionadas e o número de passes pelo moinho tiveram efeito significativo, as quais foram desdobradas da interação.

Na Tabela 4 estão representados os valores médios de viscosidade dos adesivos modificados referentes à interação tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho. Vale salientar que a viscosidade do adesivo pode ser um fator limitante para sua aplicação, uma vez que o adesivo precisa ter uma viscosidade adequada para que a sequência de seus movimentos, desde a sua aplicação até a formação da linha de cola, ocorra também de maneira adequada.

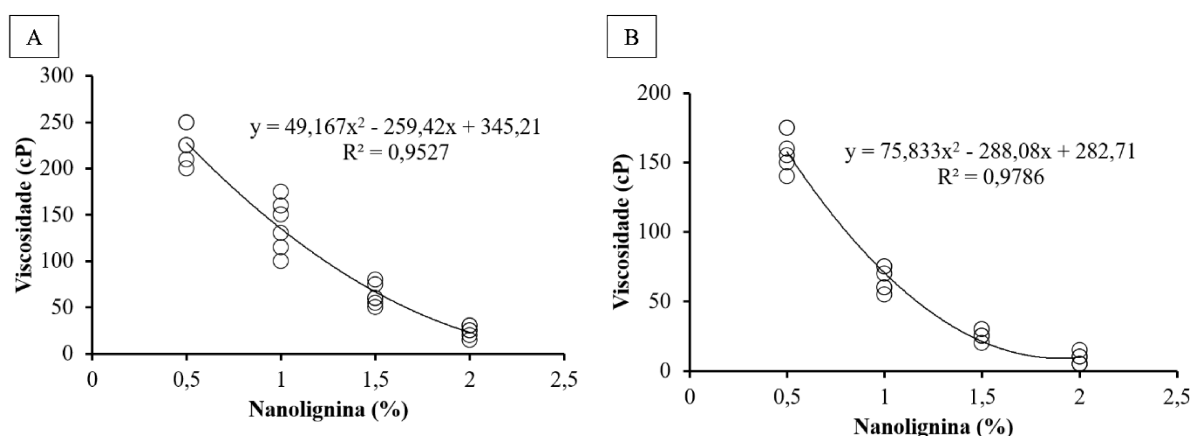
Tabela 4 – Valores médios de viscosidade (cP) dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de nanolignina	Número de passes	
	5	10
Pinus	101,67 aB*	124,68 aA*
Eucalipto	62,92 bA*	66,67 bA*

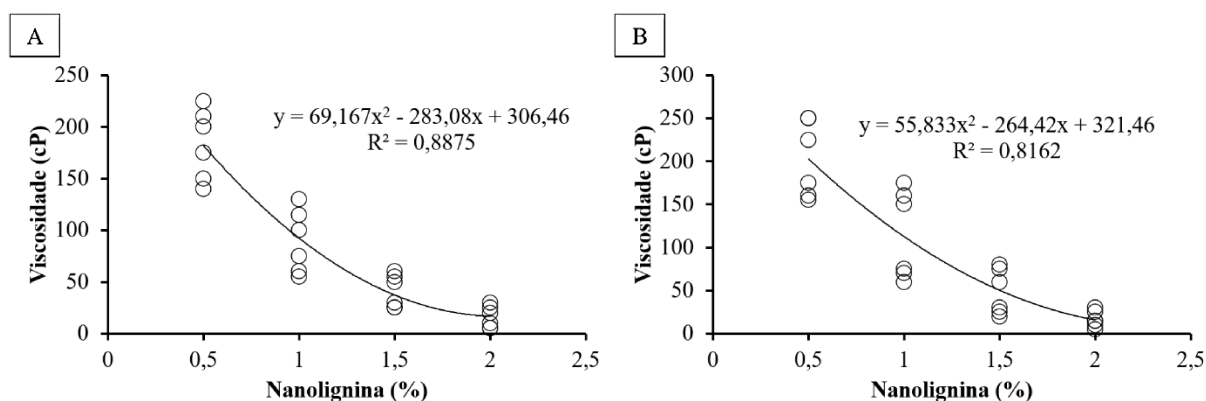
Testemunha = 413,33 cP*

Mesmas letras minúsculas na coluna e mesmas letras maiúsculas na linha não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Figura 5 – Valores observados e estimados de viscosidade dos adesivos de ureia-formaldeído modificados em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina: A) nanolignina de pinus; B) nanolignina de eucalipto

Fonte: O Autor.

Figura 6 – Valores observados e estimados de viscosidade dos adesivos de ureia-formaldeído modificados em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada número de passes pelo moinho: A) 5 passes; B) 10 passes

Fonte: O Autor.

A viscosidade dos adesivos para os tratamentos que contém nanolignina de pinus para todos os níveis de porcentagem, em geral, foram maiores quando comparado aos tratamentos contendo eucalipto (Figura 5). A viscosidade intrínseca de um polímero é diretamente proporcional à massa molecular e ao volume hidrodinâmico da partícula, então, quanto maior o volume hidrodinâmico ou a massa molecular da partícula, maior será a sua viscosidade. Para lignina kraft de pinus, o valor médio de viscosidade intrínseca é de $0,075 \text{ dLg}^{-1}$ e de $0,055 \text{ dLg}^{-1}$ para lignina kraft de eucalipto (GLASSER, DAVE, FRAZIER, 1993), o que pode ter ocasionado maiores valores de viscosidade dos adesivos modificados com nanolignina de pinus.

Nota-se que à medida que se aumenta a quantidade de nanolignina na formulação adesiva ocorre uma redução significativa da viscosidade, independente da fonte de lignina. Essa redução é devido à grande quantidade de água presente nas suspensões de nanolignina que foram adicionadas aos mesmos, chegando a ser esse valor de 6,67 cP para os adesivos modificados com 2% de nanolignina de eucalipto com 5 passes pelo moinho, representando uma queda na viscosidade de 98% (Figura 6). Cabe salientar que os valores de viscosidade reportados para adesivos de ureia-formaldeído se encontram na faixa de 400 a 1000 cP e, segundo Pizzi e Mittal (2018), valores muito baixos de viscosidade provoca superpenetração do adesivo na madeira, resultando na linha de cola “faminta”, prejudicando o desempenho do adesivo em relação à colagem.

Para o teor de sólidos a análise de variância indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação. Na Tabela 5 estão representados os valores médios do teor de sólidos dos adesivos modificados.

Tabela 5 – Valores médios de teor de sólidos dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
		Teor de Sólidos (%)				
Eucalipto	5	48,19 bA*	43,67 bB*	40,14 bA*	38,61 bA*	42,65
	10	47,58 bB*	45,59 bA*	41,76 bB*	38,98 bA*	43,48
Média		47,89	44,63	40,95	38,80	43,07
Pinus	5	49,81 aA ^(n,s)	46,61 aB*	44,73 aB*	42,48 aB*	45,91
	10	50,15 aA ^(n,s)	48,14 aA*	45,76 aA*	43,88 aA*	46,98
Média		49,98	47,38	45,25	43,18	46,44

Testemunha = 51,53%. *

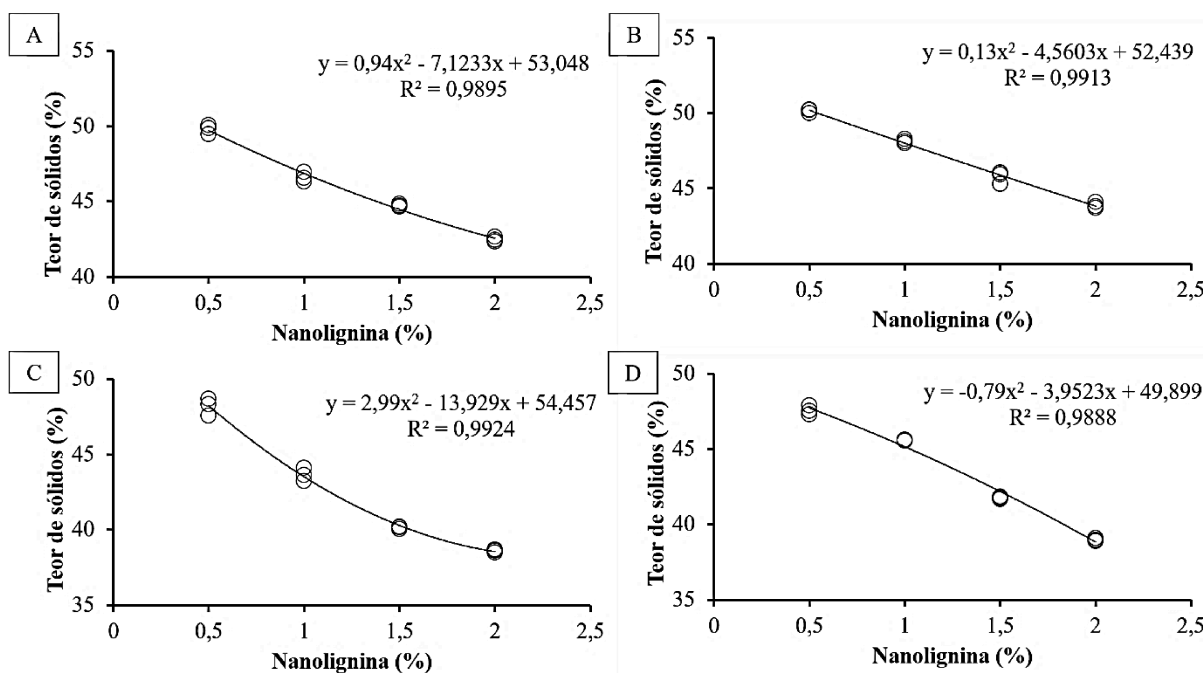
Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo

moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Observa-se redução dos valores médios de teor de sólidos dos adesivos (Figura 7) à medida que se aumenta a porcentagem de nanolignina. Essa redução nos valores de teor de sólidos está relacionada com a grande quantidade de água contida na suspensão de nanolignina, visto que a mesma estava na consistência de 5%.

Figura 7 – Valores médios de teor de sólidos dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho: A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



Fonte: O Autor.

O adesivo é composto de componentes sólidos e líquidos voláteis, constituídos de solventes orgânicos. Com a prensagem a quente, ocorre a evaporação dos componentes líquidos, “cura” e solidificação do adesivo, formando a linha de cola que é responsável pela ligação entre os substratos e transferência de tensões do sistema madeira – linha de cola – madeira (IWAKIRI, 2005).

Sendo assim, um menor teor de sólidos do adesivo pode interferir na qualidade da linha de cola, devido a menor quantidade de material sólido, prejudicando a adesão entre adesivo e substrato, além de poder causar “estouros” no painel e a sua delaminação, devido à grande

quantidade de vapor gerada na prensagem à quente, pela evaporação do excesso de líquido presente no adesivo. A secagem por spray-drying ou a liofilização das nanoligninas, obtendo-as em forma de pó, ou até mesmo o aumento da consistência das suspensões, podem ser alternativas para minimizar ou mesmo solucionar esse tipo de problema.

A análise de variância para a propriedade de gel-time indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação. Na Tabela 6 estão representados os valores médios de gel-time dos adesivos modificados.

Tabela 6 – Valores médios de gel-time, dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
		Gel-time (s)				
Eucalipto	5	14,45 bB*	16,36 aA ^(n.s)	17,86 aA ^(n.s)	15,35 aB*	16,01
	10	16,49 aA ^(n.s)	16,38 aA ^(n.s)	15,04 aB*	16,44 aB ^(n.s)	16,09
Média		15,47	16,37	16,45	15,90	16,05
Pinus	5	18,42 aA ^(n.s)	14,69 bA*	15,64 bA*	13,46 bB*	15,55
	10	14,86 bB*	16,31 aA ^(n.s)	14,07 aB*	15,01 bA*	15,06
Média		16,64	15,50	14,86	14,24	15,31

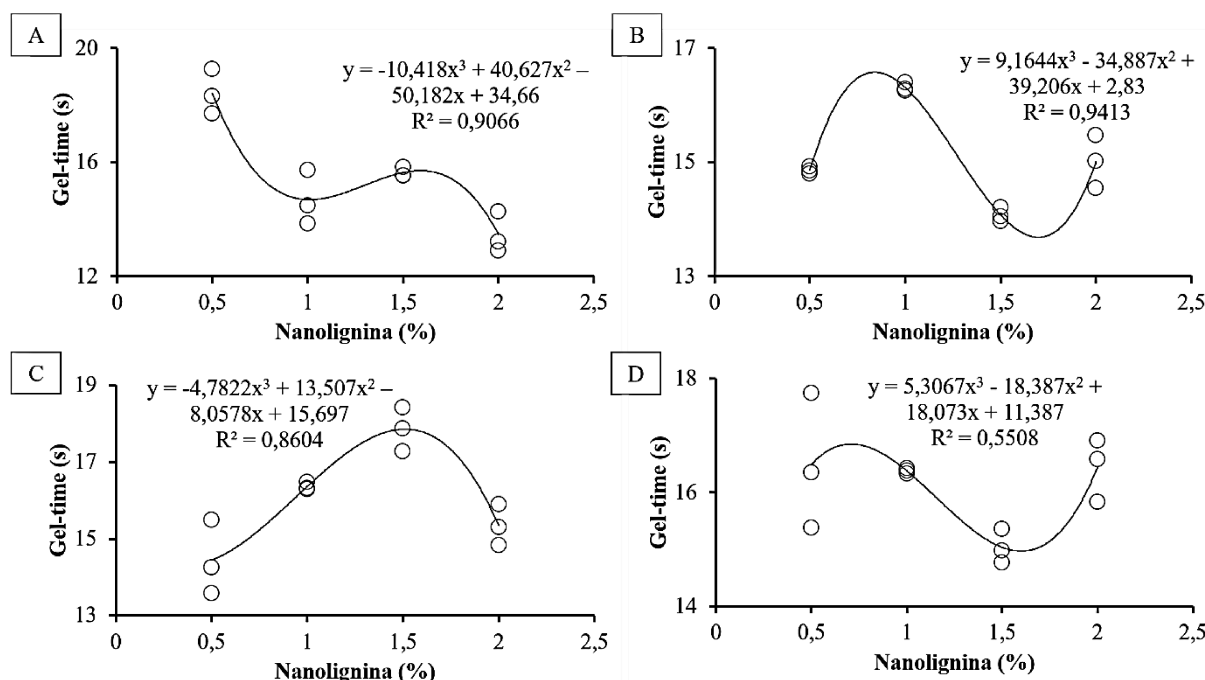
Testemunha = 17,49 s.*

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Pela Figura 8, observa-se que os valores de gel-time não seguiram a mesma tendência em todos os tratamentos. No entanto, nota-se que não houve uma alteração brusca do tempo de gelatinização, apesar da análise de variância mostrar efeito significativo. Os valores variaram de 13,4 a 18,42 segundos para as formulações adesivas contendo nanolignina, tendo o adesivo testemunha um valor médio de 17,49 segundos. Essa variação de tempo de gel-time pode ter sido decorrente de diferentes quantidades de nanopartículas nas alíquotas utilizadas para fazer a análise, uma vez que a mesma foi feita em massa total.

Figura 8 – Valores médios de gel-time dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho: A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



Fonte: O Autor.

O tempo de gelatinização está relacionado ao tempo de prensagem somado ao tempo total de aquecimento de todo o painel. Assim, reduzindo-se o tempo de gelatinização, reduz-se também o tempo de prensagem, porém esse tempo não pode ser muito curto de modo a ocasionar a pré-cura do adesivo, que pode resultar em perda de resistência mecânica do produto colado (FERREIRA, 2017).

Para o tempo de trabalho dos adesivos a análise de variância indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação.

Na Tabela 7 estão representados os valores médios de tempo de trabalho dos adesivos modificados.

Tabela 7 – Valores médios do tempo de trabalho dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, por tipo de nanolignina

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
		Tempo de Trabalho (min)				
Eucalipto	5	70,67 aB*	93,67 aB*	120,33 aA*	142,33 aA*	106,75
	10	75,00 aA*	97,00 aA*	109,33 aB*	130,33 aB*	102,92
Média		72,83	95,33	114,83	136,33	104,83
Pinus	5	53,33 bB*	70,33 bB*	76,67 bB*	92,33 bB*	73,17
			78,67			
	10	65,33 bA*	bA*	90,33 bA*	111,00bA*	86,33
Média		59,33	74,50	83,50	101,67	79,75

Testemunha = 42,67 minutos. *

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina; não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

O tempo de trabalho se refere ao tempo de vida útil do adesivo, após sua preparação, até a fase de gel, quando atinge a máxima viscosidade, relacionando-se assim com viabilidade de se trabalhar com o mesmo (FERREIRA, 2017). Nota-se que à medida que se aumenta a porcentagem de nanolignina aos adesivos ocorre, também, aumento do tempo de trabalho (Figura 9).

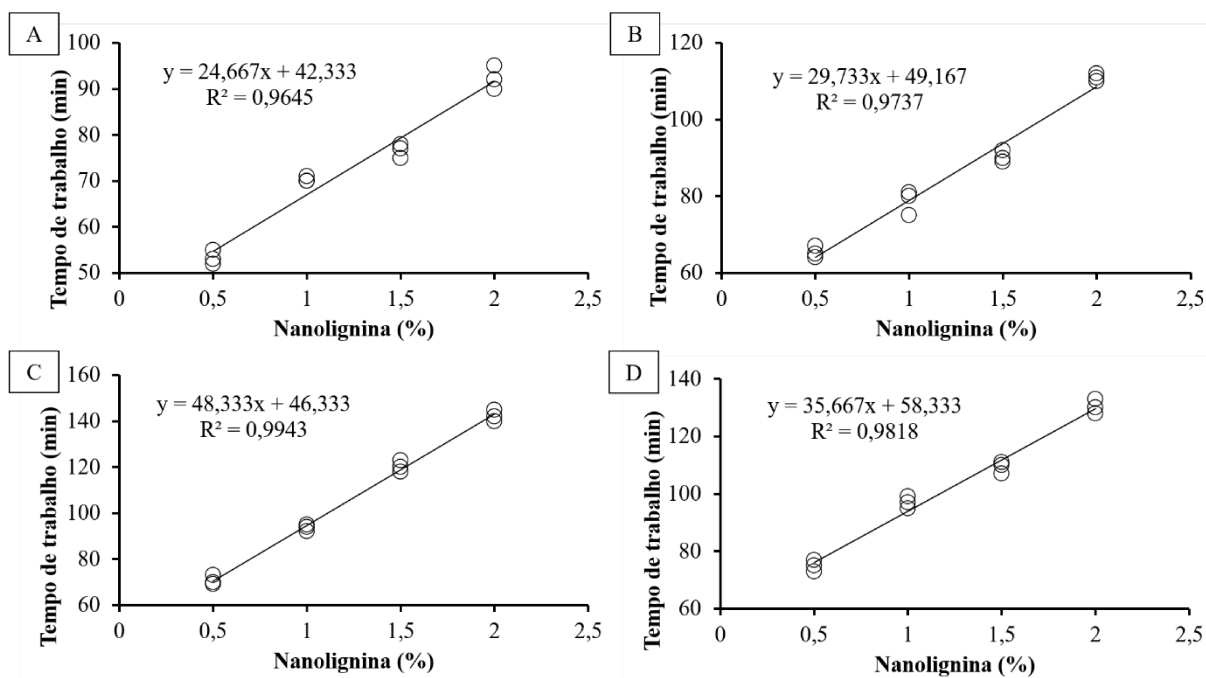
Para os adesivos modificados com nanolignina de eucalipto o menor tempo de trabalho (70,67 minutos) foi observado para a mistura contendo 0,5% de nanolignina produzidas com 5 passes pelo moinho. Já o maior tempo de trabalho foi observado para a mistura contendo 2% de nanolignina de eucalipto obtida a partir de 5 passes no moinho, sendo de 142,33 minutos, representando um aumento de aproximadamente 100% em relação ao adesivo contendo 0,5% de nanolignina.

Para os adesivos modificados com nanolignina de pinus o menor tempo de trabalho foi observado para a mistura contendo 0,5% de nanolignina com 5 passes pelo moinho, sendo de 53,33 minutos. Já o maior tempo de trabalho foi observado para a mistura contendo 2% de nanolignina com 10 passes pelo moinho, sendo de 111 minutos.

Esse comportamento também está relacionado com o aumento da quantidade de água dos adesivos modificados, visto que o excesso de água retarda as reações de polimerização fazendo com que as mesmas gastem mais tempo para se iniciarem e se desencadearem,

implicando em um maior tempo de prensagem, dos adesivos com maiores porcentagens de nanolignina.

Figura 9 – Valores médios do tempo de trabalho dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho: A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes

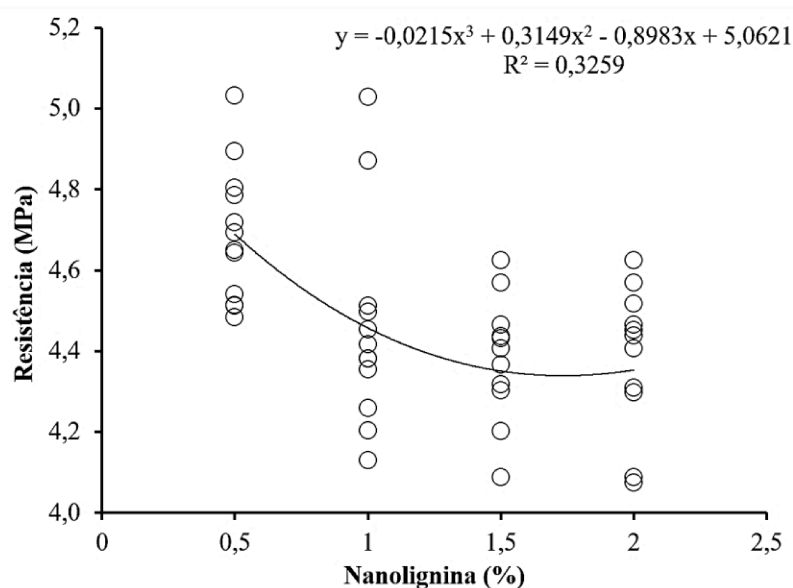


Fonte: O Autor.

O recomendado por muitos trabalhos na literatura é que tempo de trabalho dos adesivos não deve ser muito longo, pois exigiria um tempo de prensagem também mais longo. No entanto, o curto tempo de trabalho resulta na dificuldade de aplicar e espalhar o adesivo na madeira, devido à sua rápida polimerização, causando uma diminuição na resistência da linha de cola (CUNHA, 2016).

Para a propriedade de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira colada, na condição seca, a análise de variância indicou efeito não significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina, suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo observado somente o efeito simples da porcentagem de nanolignina de acordo com o teste F, sendo 4,46 MPa o valor médio de resistência ao cisalhamento das juntas coladas. Nota-se que resistência diminui à medida que se acrescentou nanolignina aos adesivos (Figura 10).

Figura 10 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, condição seca, das juntas coladas de madeira em relação à porcentagem de nanolignina adicionada.



Fonte: O Autor.

Essa redução dos valores de resistência pode ter acontecido devido à diminuição da viscosidade e do teor de sólidos dos adesivos pela quantidade de água contida na mistura. O adesivo pode ter penetrado mais e ter sido muito absorvido pela madeira devido à baixa viscosidade e também talvez por não ter a quantidade de sólidos necessária para formação de uma linha de cola adequada que é responsável pela ligação entre os substratos e transferência de tensões do sistema madeira – linha de cola – madeira.

Segundo Dunky (1998), a diluição do adesivo em excesso de água provoca a precipitação de parte das moléculas presentes no mesmo. Essa porção precipitada contém as moléculas de maior massa molar (polimerizadas), retardando assim, a finalização de reação de cura, devido ao grande tamanho das moléculas, o que pode impedir a ligação entre elas ou resultar em ligações intermoleculares fracas, fazendo com que as juntas coladas tivessem baixa resistência ao cisalhamento.

Sendo assim as nanoligninas podem não ter atuado como um aditivo, ou seja, participado das reações de polimerização e sim como carga ou enchimento, participando pouco das reações de polimerização.

Já para a propriedade de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira colada, na condição úmida, a análise de variância indicou efeito não significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina, suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo

moinho, sendo observado que somente a interação dupla entre tipo de nanolignina e suas porcentagens, teve efeito significativo, sendo necessário o desdobramento da interação.

Na Tabela 8 estão representados os valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição úmida, das juntas coladas de madeira.

Tabela 8 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição úmida, das juntas coladas de madeira em relação à porcentagem de nanolignina adicionada

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
		Resistência ao cisalhamento (MPa)				
Eucalipto	5	3,62	3,59	2,94	2,81	3,24
	10	3,65	3,53	2,98	2,88	3,26
Média		3,64 A ^(n.s)	3,56 A ^(n.s)	2,96 B*	2,85 B*	3,25
Pinus	5	3,61	3,54	3,41	3,35	3,48
	10	3,57	3,52	3,44	3,28	3,45
Média		3,59 A ^(n.s)	3,53 A ^(n.s)	3,43 A*	3,32 A*	3,47

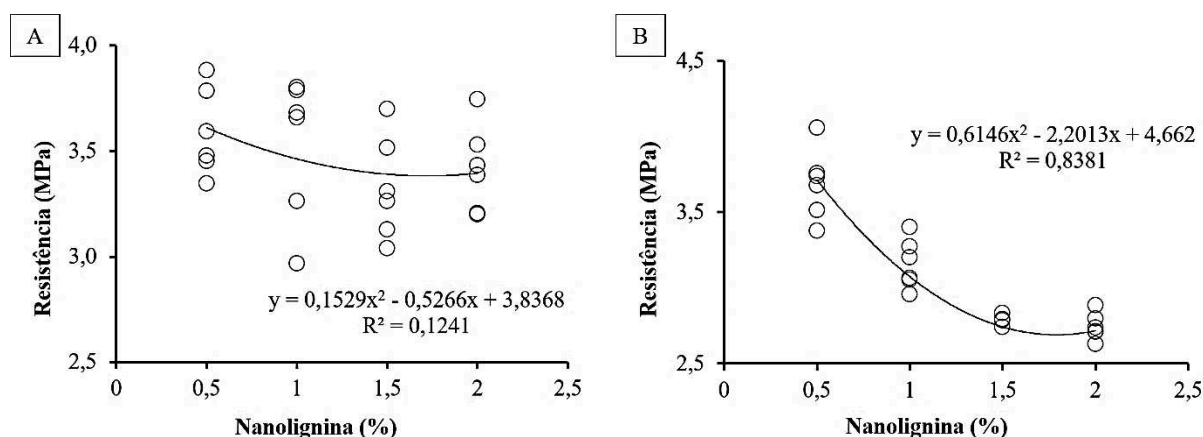
Testemunha = 3,60 MPa

Mesmas letras maiúsculas entre as médias das porcentagens, para diferentes tipos de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Em geral, os valores de resistência ao cisalhamento, na condição úmida, não se diferenciaram estatisticamente do valor de resistência da testemunha. Porém, os valores se diferiram entre os tipos de nanolignina usada, exceto para porcentagem de 0,5%, sendo os maiores valores de resistência observados para as juntas coladas com nanolignina de pinus, em todas as outras porcentagens, como pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, condição úmida, das juntas coladas de madeira em relação: à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina: A) nanolignina de pinus; B) nanolignina de eucalipto



Fonte: O Autor.

Os valores de resistência ao cisalhamento, na condição úmida, foram menores que os obtidos na condição seca, evidenciando a baixa resistência dos adesivos ureia-formaldeído à água, mesmo com adição de nanolignina. Logo, os mesmos não devem ser utilizados em ambientes com alta umidade relativa ou em contato direto com a água.

De acordo com Dutkiewicz (1983), o processo de hidrólise dos adesivos ureia-formaldeído curados, envolve a liberação de formaldeído e a deterioração gradual de suas propriedades como a diminuição da resistência mecânica e perda das características de adesão.

A resistência média ao cisalhamento da madeira utilizada para a confecção das juntas de madeira coladas foi de 6,91 MPa, estando acima das resistências obtidas para as linhas de cola adesivas.

Embora muitos aspectos da madeira influenciem na aderência do adesivo, as propriedades deste desempenham um papel no controle da resistência da linha de cola. Deve-se lembrar também que, assim que o adesivo entra em contato com a madeira, todas essas propriedades são alteradas devido à penetração do vazão e da parede celular, movimento de água, capacidade de tamponamento da madeira, mudanças de temperatura, entre outros. Claramente, não é apenas a viscosidade inicial, pH, etc. do adesivo, mas também as alterações nessas propriedades ao longo do tempo, à medida que interagem com a madeira que realmente determina o desempenho do adesivo (MITTAL, 2015).

5. CONCLUSÕES

- O método mecânico utilizando o moinho SuperMassColloider foi eficiente para produção das nanopartículas de lignina kraft de pinus e eucalipto.
- As nanopartículas, em geral, se apresentaram em aglomerados com dimensões em torno de 200 nm. Algumas estruturas isoladas tenderam para o formato esférico, com diâmetros menores que 100 nm.
- Em relação às propriedades adesivas, as adições de nanolignina kraft de pinus e eucalipto ao adesivo ureia-formaldeído reduziram o teor de sólidos, a viscosidade e a resistência ao cisalhamento; e de modo geral, diminuiu o tempo de trabalho. Já os valores de gel-time oscilaram para todos os tratamentos, sem uma tendência.
- Considerando os valores de viscosidade e resistência ao cisalhamento, os melhores tratamentos foram aqueles contendo 0,5% de nano lignina de pinus e eucalipto, de ambos os passes.

A otimização de um adesivo requer consideração não apenas de todas as propriedades do adesivo, mas também dos detalhes de sua formulação, bem como da madeira e do processo utilizado. Para trabalhos futuros, recomenda-se fazer a secagem das nanoligninas para a modificação dos adesivos de ureia-formaldeído e testar novas porcentagens de adição, bem como adicionar as nanoligninas na síntese do adesivo ureia-formaldeído.

REFERÊNCIAS

- ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; EBERT, A.; HEIKKINEN, S.; SIXTA, H. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 220-228, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013, 2 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-plywood construction in shear by tension loading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998. 600 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. E70-07**: Standard test method for ph of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 12466- 1**: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2019: **Ano base 2018** / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2019.
- BIANCHE, J.J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353-363, 2010.
- CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de Eucalyptus grandis w. hill ex maiden e Anadenanthera peregrina speg., nas propriedades dos adesivos**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.
- COATES, D. B.; PENNING, P. **Field and laboratory methods for grassland and animal production research**, p. 353-402, 2000.
- COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B. **Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado**. 1. ed. Viçosa: Editora UFV, 2015. v. 1. 816p

CUNHA, R. C. B. L. D. **Implementação de um método para a medição de Gel Time de resinas à base de formaldeído**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto – Portugal, 2016.

DERKACHEVA, O.; SUKHOV, D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy. In: **Macromolecular Symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2008. p. 61-68. 2008.

DUNKY, M. Adhesives in the wood industry. **Handbook of adhesive technology**, v. 3, n. 0, p. 511, 2018.

DUNKY, Manfred. Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 18, n. 2, p. 95-107, 1998.

DUTKIEWICZ, J. Hydrolytic degradation of cured urea-formaldehyde resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 3313-3320, 1983.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco Energético Nacional 2020: Ano base 2019** / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE, 2020.

FANG, W.; ALEKHINA, M.; ERSHOVA, O.; HEIKKINEN, S.; SIXTA, H. Purification and characterization of kraft lignin. **Holzforschung**, v. 69, n. 8, p. 943-950, 2015.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 233-269, 2018.

GLASSER, W. G.; DAVÉ, V.; FRAZIER, C. E. Molecular weight distribution of (semi-) commercial lignin derivatives. **Journal of wood chemistry and technology**, v. 13, n. 4, p. 545-559, 1993.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GONUGUNTA, P. **Synthesis and Characterization of Biobased Carbon Nanoparticles from Lignin**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas a Engenharia) – Universidade de Guelph, Ontario, Canadá, 2012.

GUPTA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Synthesis, characterization and application of lignin nanoparticles (LNPs). **Materials Focus**, v. 3, n. 6, p. 444-454, 2014.

HERGERT, H. L. Infrared spectra of lignin and related compounds. II. Conifer lignin and model compounds^{1, 2}. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 405-413, 1960.

HUANG, J.; FU, S.; GAN, L. (Ed.). **Lignin Chemistry and Applications**. Elsevier, 2019.

IBRAHIM, M. M.; AGBLEVOR, F. A.; EL-ZAWAWY, W. K. Isolation and characterization of cellulose and lignin from steam-exploded lignocellulosic biomass. **Bioresources**, n. 5, v. 1, p. 397- 418, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES. **Relatório anual 2020**. Disponível em: < <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2020.pdf>>. Acesso em: 22 out. 2020.

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

JAKAB, E.; FAIX, O.; TILL, F.; SZÉKELY, T. Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 35, n. 2, p. 167-179, 1995.

KHODER, M. I.; SHAKOUR, A. A.; FARAG, S. A.; ABDEL HAMEED, A. A. Indoor and outdoor formaldehyde concentrations in homes in residential areas in Greater Cairo. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, n. 2, p. 123-126, 2000.

KIM, S. KIM, J. A.; KIM, H. J.; KIM, S. D. Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method. **Polymer Testing**, v. 25, n. 5, p. 605-614, 2006.

KWON, J. H.; LEE, S. H.; AYRILMIS, N.; HAN, T. H. Tensile shear strength of wood bonded with urea-formaldehyde with different amounts of microfibrillated cellulose. **International journal of Adhesion and Adhesives**, v. 60, p. 88-91, 2015.

LEBO JR, S. E.; GARGULAK, J. D.; MCNALLY, T. J. Lignin. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, v. 3, 2002.

LIEVONEN, M.; VALLE-DELGADO, J. J.; MATTINEN, M. L.; HULT, E. L.; LINTINEN, K.; KOSTIAINEN, M. A.; PAANANEN, A.; SZILVAY, G. R.; SETÄLÄ, H.; ÖSTERBERG, M. A simple process for lignin nanoparticle preparation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1416-1422, 2016.

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

LOPES, M. S. **Obtenção e caracterização de ligninas e nanopartículas de lignina klason e kraft**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR. 2018.

LOPES, M. S.; CARNEIRO, M. E.; DE ANDRADE, A. S.; POTULSKI, D. C. Hidrólise ácida para produção de nano lignina em pó. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 1, n. 1, p. 41-47, 2017.

LUZ, P. M. S. G. **Avaliação reológica do ligante asfáltico 50/70 modificado com lignina das madeiras pinus e eucalipto**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2019.

MARQUES, J. L. S. **Desenvolvimento de adesivos nanocompósitos de poliuretano à base de óleo de mamona**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2009.

MESQUITA, R. G. A. **The use of lignocellulosic byproducts and cellulose nanocrystals within particleboard production**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Departamento de Ciências Florestais. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

MITTAL, Kashmiri Lal (Ed.). **Progress in adhesion and adhesives**. John Wiley & Sons, 2015.

NAIR, S. S.; SHARMA, S.; PU, Y.; SUN, Q.; PAN, S.; ZHU, J. Y.; RAGAUŠKAS, A. J. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of Nanolignin-Polyvinyl alcohol blends. **ChemSusChem**, v. 7, n. 12, p. 3513-3520, 2014.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B.; HORA, A. B. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **BNDES Setorial**, n. 43, 257-294, 2016.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Third edition. CRC press, 658p, 2018.

PODKOŚCIELNA, B.; SOBIESIAK, M.; ZHAO, Y.; GAWDZIK, B.; SEVASTYANOVA, O. Preparation of lignin-containing porous microspheres through the copolymerization of lignin acrylate derivatives with styrene and divinylbenzene. **Holzforschung**, v. 69, n. 6, p. 769-776, 2015.

REIS, M. F. C. **Efeito da adição de nanoargilas organofilizadas nas propriedades e na resistência da linha de cola do adesivo ureia-formaldeído**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018.

SEN, S.; PATIL, S.; ARGYROPOULOS, D. S. Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. **Green Chemistry**, v. 17, n. 11, p. 4862-4887, 2015.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – **TAPPI. Acid – insoluble lignin in wood and pulp**: T222 om-98. Atlanta, 1998/1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – **TAPPI. Ash in wood, pulp, paper and paperboard**: combustion at 525°C: T 211 om-97. Atlanta, 1998/1999.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physicochemical characterization of lignins from different sources for use in phenolformaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, p. 1655-1663, 2007.

VAZ JUNIOR, S.; MAGALHAES, W.; COLNAGO L.; LEAL, W. D. O. Metodologia de caracterização físico-química de lignina kraft. **Embrapa Agroenergia-Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento (INFOTECA-E)**, 2020.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; KUSTER, T. A.; BAXA, U.; & MCNEIL, S. E. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1631-1643, 2012.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015.

YAN, P.; XU, Z.; ZHANG, C.; LIU, X.; XU, W.; ZHANG, Z. C. Fractionation of lignin from Eucalyptus bark using amine-sulfonate functionalized ionic liquids. **Green Chemistry**, London, v. 17, p. 4913-4920, 2015.

YEARLA, S. R.; PADMASREE, K. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 4, p. 289-302, 2016.

ZANATTA, E. R.; REINEH, T. O.; SILVA, E. A.; SANTOS, J. B.; GNOATO, E. Estudo cinético de decomposição térmica da lignina. **Cascavel**, v.6, n.2, p. 31-37, 2013.

CAPÍTULO 3 – NANOLIGNINA KRAFT PARA REDUÇÃO DA EMISSÃO DE FORMALDEÍDO DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi liofilizar e utilizar nanolignina kraft de pinus e eucalipto em adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira, tendo como objetivos específicos avaliar o efeito da adição de nanolignina kraft liofilizada nas propriedades reológicas e resistência ao cisalhamento dos adesivos, bem como quantificar a emissão de formaldeído dos adesivos que tiveram melhores desempenhos. As nanoligninas foram produzidas a partir da lignina kraft, de pinus e eucalipto, por meio de dois níveis de passagens pelo moinho, sendo 5 e 10 passes. As suspensões de nanoligninas foram centrifugadas e o sobrenadante congelado para posterior liofilização. A modificação do adesivo do ureia-formaldeído foi feita adicionando-se 0,5; 1; 1,5 e 2% de nanolignina liofilizada, em relação ao seu teor de sólidos. Os adesivos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos, pH, viscosidade, gel-time e tempo de trabalho. O desempenho dos adesivos foi avaliado por meio do ensaio de resistência ao cisalhamento, na linha de cola, nas condições seco e úmido. As formulações adesivas produzidas com 0,5% de nanoligninas de pinus e eucalipto, obtidas a partir de 5 e 10 passagens no moinho, obtiveram melhores desempenhos quando comparadas ao adesivo ureia-formaldeído testemunha, e essas foram submetidas a análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído. Em relação às propriedades adesivas, a adição de nanolignina kraft liofilizada de pinus e eucalipto ao adesivo promoveu o aumento da viscosidade, chegando a 700 cP para os tratamentos contendo 2% de nanolignina de eucalipto, e dos valores de teor de sólidos, que chegou a 75% para adesivos modificados com de 2% de nanolignina, independente da espécie. O tempo de trabalho diminuiu, em aproximadamente, 50% com o aumento de adição de 0,5 para 2% de nanolignina. A adição de nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído no percentual de 0,5%, ocasionou aumento da resistência da linha de cola, na condição seca e úmida, em 10%. Na análise de FTIR ficou evidente a presença das nanoligninas, caracterizado pela maior intensidade de banda em 1530 cm^{-1} . A emissão de formaldeído dos tratamentos selecionados, foi reduzida em até 50%. Os melhores tratamentos foram aqueles contendo 0,5% de nanolignina, independentemente da espécie com 5 passes pelo moinho.

Palavras-chave: Liofilização. Emissão de formaldeído. Viscosidade. Resistência ao cisalhamento.

ABSTRACT

The aim of this work was to freeze-dry and use pine and eucalyptus kraft nanolignin in urea-formaldehyde adhesive for wood gluing, with the specific objective of evaluating the effect of the addition of freeze-dried kraft nanolignin on the rheological properties and shear strength of the adhesives, as well as to quantify the formaldehyde emission of the adhesives that had the best performances. The nanolignins were produced from kraft lignin, pine and eucalyptus, through two levels of passes through the mill, 5 and 10 passes. The nanolignin suspensions were centrifuged and the supernatant frozen for later lyophilization. The modification of the urea-formaldehyde adhesive was made by adding 0.5; 1; 1.5 and 2% of lyophilized nanolignin, in relation to its solids content. Adhesives were characterized as to solids content, pH, viscosity, gel-time and working time. The performance of the adhesives was evaluated through the shear strength test, in the glue line, under dry and wet conditions. The adhesive formulations produced with 0.5% of pine and eucalyptus nanolignins, obtained from 5 and 10 passes in the mill, obtained better performances when compared to the control urea-formaldehyde adhesive, and these were submitted to FTIR analysis and quantification of the formaldehyde emission. Regarding the adhesive properties, the addition of freeze-dried kraft pine and eucalyptus nanolignin to the adhesive promoted an increase in viscosity, reaching 700 cP for treatments containing 2% eucalyptus nanolignin, and in the solids content, which reached 700 cP for treatments containing 2% eucalyptus nanolignin. 75% for adhesives modified with 2% nanolignin, regardless of species. The working time decreased by approximately 50% with increasing addition from 0.5 to 2% of nanolignin. The addition of nanolignins to the urea-formaldehyde adhesive in the percentage of 0.5%, increased the strength of the glue line, in dry and wet conditions, by 10%. In the FTIR analysis, the presence of nanolignins was evident, characterized by the highest band intensity at 1530 cm^{-1} . The formaldehyde emission of the selected treatments was reduced by up to 50%. The best treatments were those containing 0.5% nanolignin, regardless of the species with 5 passes through the mill.

Keywords: Freeze-dry Formaldehyde emission. Viscosity Shear strength.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria de painéis de madeira ocorreu principalmente pela utilização dos adesivos sintéticos. Nesse contexto, os adesivos desempenham um papel importante, pois são usados para alcançar força e rigidez desejadas por meio da colagem de elementos de madeira (JIANG et al., 2018). Entretanto, o custo dos adesivos ainda é alto em relação ao custo final de produção dos painéis, devido às matérias-primas, oriundas do petróleo, na fabricação dos mesmos (GONÇALVES et al., 2016).

Na indústria moveleira, a maior parte dos painéis de madeira tais como MDP, MDF e aglomerado, são produzidos tendo o adesivo ureia-formaldeído como aglutinante da madeira. Apesar do seu baixo custo e facilidade de uso, esse adesivo possui baixa resistência à umidade, emite formaldeído em condições de alta umidade relativa, além de possuir menor resistência mecânica quando comparado a outros adesivos sintéticos utilizados na indústria, como por exemplo o fenol-formaldeído, resorcinol-formaldeído, melamina-formaldeído, entre outros.

A incorporação de outros adesivos tais como fenol-formaldeído e melamina-formaldeído à ureia-formaldeído é uma alternativa para contornar esses problemas. Entretanto, o custo de produção desses é maior quando comparados ao adesivo ureia-formaldeído, implicando em aumento do custo final dos painéis de madeira (IWAKIRI, et al., 2005), tornando assim, a utilização de aditivos, uma alternativa mais viável.

Os aditivos são produtos naturais ou sintéticos que tem como objetivo melhorar a qualidade do produto final. Os mais utilizados são as cargas, retardantes de chama, antioxidantes, aceptores ácidos, pigmentos, etc. Além disso, podem ser utilizados para reduzir o custo com adesivo (MARQUES, 2009). Salienta-se que, os principais aditivos utilizados em adesivos são aqueles promotores de adesão, e que consequentemente conseguem reduzir a emissão de formaldeído, sobretudo em adesivos ureia-formaldeído. A reversibilidade da formação da ligação de aminometileno, e a existência de grupos hidroximetil terminais livres, é o que explica a baixa resistência à água desses adesivos quando entram em contato com a água ou quando estão em ambientes com alta umidade relativa. Esse processo de hidrólise também resulta na emissão de formaldeído por painéis fabricados com esse tipo de adesivo (DUNKY, 2018) (PIZZI; MITTAL, 2018).

Atualmente, a nanotecnologia mostra-se como uma alternativa viável para indústria de adesivos para a produção de aditivos nanométricos. As nanopartículas, em geral, possuem uma grande área superficial e a sua utilização como aditivo tem promovido aumentos significativos

de resistência mecânica e melhoria nas propriedades térmicas dos adesivos, quando comparado aos aditivos tradicionalmente utilizados (ISMITA E LOKESH, 2017).

A lignina kraft, proveniente do licor negro, surge como uma nova alternativa dentre novos materiais a serem tratados em escala nanométrica, uma vez que ainda é pouco explorada para aplicações em adesivos. O desenvolvimento da nanolignina tem vantagens importantes, tais como melhorar sua incorporação e dispersão em polímeros e ter maior atividade antioxidante, devido ao aumento da área superficial, quando comparada à lignina em escala macro (YEARLA; PADMASREE, 2016; NAIR et al., 2014). Além disso, as nanopartículas possuem grupos funcionais que podem ser quimicamente modificados, o que aumenta significativamente o seu potencial de aplicação (FIGUEIREDO et al., 2018).

Pesquisas realizadas sobre a utilização de nanopartículas, principalmente de nanolignina, em adesivos fenol-formaldeído, tem demonstrado grande desempenho para a melhoria das propriedades reológicas e mecânicas desses, tornando-a uma matéria-prima potencial para ser aplicada nesse setor. Deste modo, acredita-se que a incorporação de nanolignina, em adesivos ureia-formaldeído, possa contribuir para a redução de formaldeído, além de incrementar seu desempenho mecânico, tornando-se uma alternativa renovável para melhoria desse importante adesivo da indústria madeireira.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanolignina kraft de pinus e eucalipto, liofilizadas, ao adesivo ureia-formaldeído visando redução das emissões de formaldeído.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da adição de nanolignina kraft liofilizada nas propriedades de adesivo ureia-formaldeído.
- Avaliar o efeito da adição de nanolignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído na resistência ao cisalhamento de juntas coladas de madeira de pinus.
- Avaliar a reatividade das nanoligninas com o adesivo por meio da análise de FTIR e da quantificação a emissão de formaldeído nas formulações adesivas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligninas kraft, em pó, de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram fornecidas empresas produtoras de celulose e papel, obtidas a partir do licor negro resultante do processo de polpação da celulose.

As nanoligninas kraft de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram obtidas por método mecânico a partir do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 a 1500 rpm com eficiência energética de 1.0×10^4 kWh/ton. Inicialmente, foi obtido o teor absolutamente seco (AS) das ligninas, para que em seguida fossem preparados 6 litros de suspensão de cada nanolignina para os dois passes, com consistência de 5% m/v. A distância entre os discos do moinho foi ajustada em 100 µm conforme descrito por Wang et al. (2012).

Para cada tipo de lignina, dois níveis de processamento correspondentes ao número de passagens no moinho foram avaliados, sendo 5 e 10 passes. O tempo de preparo das nanoligninas foi de aproximadamente 45 e 90 minutos, respectivamente para 5 e 10 passes.

Em seguida, as suspensões de nanolignina foram centrifugadas por 60 minutos, à temperatura de 10 °C, na velocidade de 4000 rpm para retirada do excesso de água. Depois o sobrenadante foi descartado e o precipitado de nanolignina foi vertido em bandejas e colocadas em um super-freezer de congelamento rápido onde ficaram por 24 horas em uma temperatura de -80 °C.

As amostras congeladas foram liofilizadas por 48 horas no Liofilizador Enterprise I, com vácuo de 160 µHg e condensador com temperatura de -45 °C. Transcorrido o tempo, as amostras foram retiradas e armazenada em recipientes de plástico para não pegarem umidade.

Na Tabela 1 consta a composição química e elementar das ligninas e nanoligninas utilizadas no trabalho.

Tabela 1 – Valores médios de composição química estrutural e elementar das ligninas (0) nanoligninas (5 e 10) de pinus e eucalipto

PROPRIEDADES	Espécie					
	Pinus			Eucalipto		
	Número de passes no moinho					
	0	5	10	0	5	10
Lignina solúvel (%)	1,16 aB	1,99 aA	1,03 aB	8,43 bA	10,61 bB	8,66 bA
Lignina insolúvel (%)	94,82 aA	91,82 aB	91,67 aB	88,46 bA	84,72 bC	86,99 bB
Lignina total (%)	95,98 aA	93,81 aB	92,70 aC	96,89 bA	95,53 bB	95,64 bB
Arabinanas (%)	0,6 aA	0,2 B	0,2 B	0,1 bA	ND	ND
Galactanas (%)	1,1 aA	0,56 aB	0,55 aB	0,2 bA	0,1 bA	0,12 bA
Glicanas (%)	1,4 aA	0,9 aB	0,8 aB	0,4 bA	0,21 bB	0,19 bB
Xilanas (%)	0,8 aA	0,5 bB	0,4 bB	1,2 bA	0,71 aB	0,69 aB
Mananas (%)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Teor de cinzas (%)	2,37 aC	2,51 aB	2,72 aA	0,32 bB	0,65 bA	0,69 bA
Composição elementar (%)	C	67,2 aA	64,9 aC	66,0 aB	61,30 bB	60,30 bC
	N	0,21aA	0,18 aB	0,17 aB	0,12 bB	0,17 bA
	H	4,6 aA	4,55 aA	4,62 aA	5,71 bA	4,48 bB
	O	29,10 aA	29,00 aA	28,90 aA	25,00 bA	25,20 bA

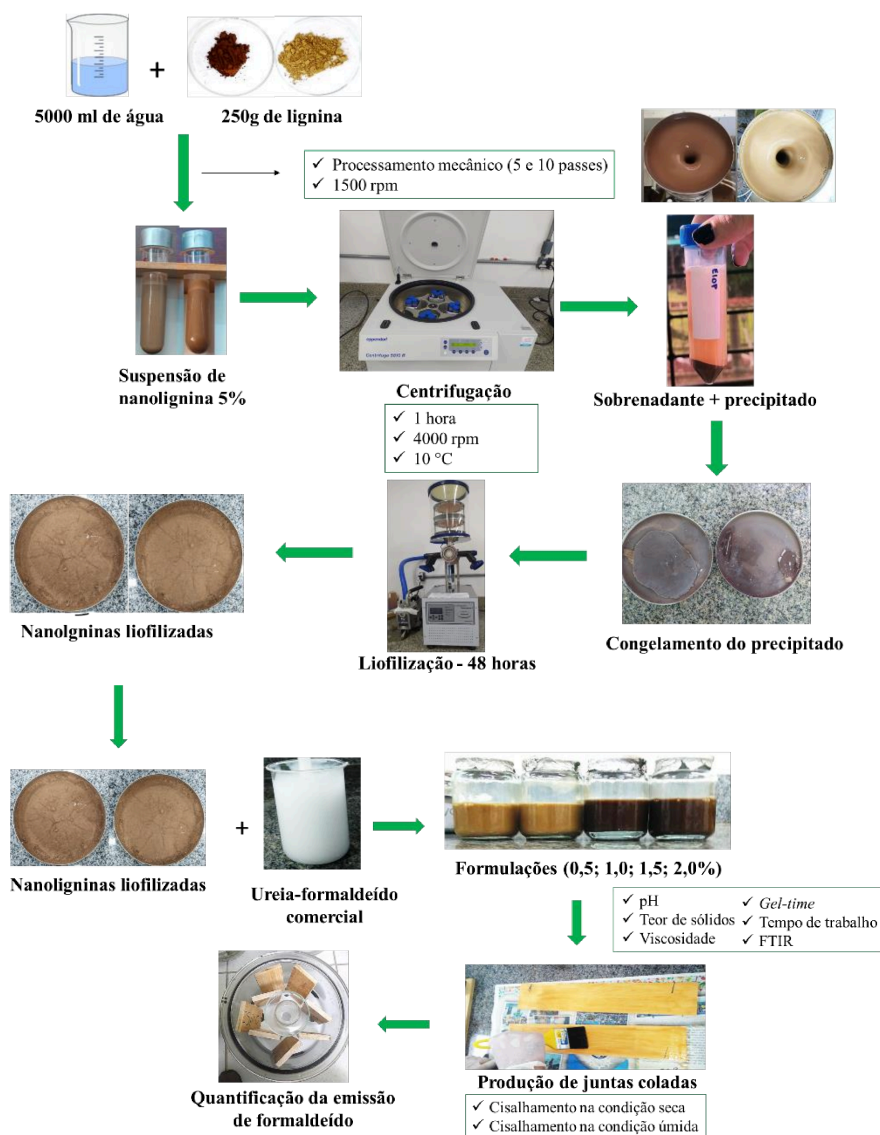
Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para um mesmo número de passes pelo moinho e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$).

*ND – não detectado

Fonte: O Autor.

3.1. Planejamento das análises

As análises realizadas abrangem amostras de todas as etapas do trabalho, para as duas espécies em estudo, desde a caracterização das ligninas kraft até a quantificação da emissão de formaldeído livre, conforme a Figura 1.

Figura 1 – Distribuição das análises para as diferentes etapas do trabalho

Fonte: O Autor.

3.1.1. Adição de nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído

As formulações adesivas foram preparadas adicionando-se ao adesivo comercial de ureia-formaldeído, 0,5; 1; 1,5 e 2% de nanolignina kraft liofilizada, em relação ao teor de sólidos, sendo o adesivo puro, a testemunha. A mistura das suspensões de nanopartículas de lignina com o adesivo ureia-formaldeído foi feita manualmente, durante um minuto em temperatura ambiente, em um becker de 500 ml.

3.1.2. Propriedades dos adesivos

As formulações adesivas foram caracterizadas, determinando-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e tempo de trabalho.

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013). Foram pesados 2g de adesivo em placas de petri, previamente taradas. As amostras em triplicata, foram colocadas em estufa à 103°C por 15 h. Depois as amostras foram resfriadas em dessecadores e pesadas. O teor de sólidos foi determinado pela razão entre a massa seca e a massa úmida de cada amostra.

A determinação do pH foi realizada em pHmetro digital, a temperatura de 25°C, calibrado a pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Foram utilizadas aproximadamente 200 ml dos adesivos em três repetições, segundo a norma ASTM E70-07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (1998). Utilizou-se viscosímetro de Brookfield-LV (cp), com haste (spindle) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 150 ml.

O tempo de gelatinização foi determinado por meio de amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocados 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 mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 180°C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo em cada temperatura, conforme a norma ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999). Para essa análise, foram utilizados 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, foi adicionado à formulação, em relação ao seu teor de sólidos.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado, adicionando-se 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, em relação ao seu teor de sólidos, a fim de verificar a influência das nanoligninas sobre a velocidade de cura dos adesivos formulados. Um viscosímetro e um cronômetro foram utilizados, sendo o ponto de parada da contagem do tempo, o valor de viscosidade de 10000 cP (CARNEIRO, 2006).

3.1.3. Resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas

3.1.3.1. Produção de juntas coladas

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, foram utilizadas lâminas de madeira de *Pinus* sp, cuja caracterização está representada na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização físico-química e mecânica da madeira de pinus

PROPRIEDADE	VALOR MÉDIO
Extrativos totais (%)	4,75
Lignina Insolúvel (%)	28,54
Lignina Solúvel (%)	0,15
Lignina total (%)	28,69
Holocelulose (%)	66,55
Teor de Cinzas (%)	0,29
Densidade básica (g.cm⁻³)	0,490
Resistência ao cisalhamento (MPa) – 12% umidade	6,91

Fonte: O Autor.

As lâminas foram confeccionadas com as dimensões de 0,65 x 9,0 x 40,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, que foram coladas empregando-se uma gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo. Após a aplicação do adesivo, em face dupla, as lâminas foram pré-prensadas a frio por quatro minutos e, em seguida foram prensadas em prensa hidráulica à 180°C e pressão de 12 kgf/cm², durante 8 minutos.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em câmara de climatização a 20 ± 2°C de temperatura e 65 ± 3% de umidade relativa até atingir massa constante.

3.1.3.2. Resistência ao cisalhamento

Depois das lâminas acondicionadas, os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões de 1,3 x 2,54 x 8,26 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento, na condição seca, de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

A determinação da resistência ao cisalhamento, na condição úmida, após 24 horas de imersão em água à 20 ± 3°C, foi feita de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT, 2006).

3.1.4. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos

Os grupamentos químicos existentes em cada adesivo foram obtidos a partir da técnica de FTIR por meio de um espectrômetro, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400-4000 cm⁻¹. Foram utilizados 2 mg de amostras, secas em estufa à temperatura de 180°C, até massa constante. Essas foram moídas, para posteriormente serem analisadas no

espectrofotômetro Varian 660-IR. Foram realizadas 32 scans (leituras) por amostra, com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Já a o teste da emissão de formaldeído foi realizado seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D5532 – 2014 (ASTM, 2014), que utiliza o método do dessecador. Para tanto, 8 amostras das juntas coladas de madeira, nas dimensões de $70 \pm 2\text{ mm} \times 127 \pm 2\text{ mm}$, com as bordas seladas com parafina, foram colocadas sobre uma placa perfurada, dentro do dessecador, contendo água destilada em uma placa de Petri de vidro de $100\text{ mm} \times 20\text{ mm}$, sustentada por um bquer de vidro de 400 mL . Depois o dessecador foi fechado hermeticamente, sob condições de temperatura ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) e umidade ($50 \pm 10\%$) controladas por um período de 2 horas (Figura 2).

Figura 2 – Extração de formaldeído pelo método dessecador



Fonte: O Autor.

A quantificação foi obtida através da preparação das soluções contendo ácido cromotrópico (cromóforo), em meio fortemente ácido, conforme a norma ASTM D5532 – 2014 (ASTM, 2014), que posteriormente foram lidas em um espectrofotômetro UV-Vis, com o comprimento de onda a 412 nm , e o teor de formaldeído emitido pelas amostras, em mg/L , foi obtido substituindo o valor de absorbância encontrado experimentalmente em x , na equação da reta obtida pela curva de calibração (Equação 1):

$$\text{Concentração de formaldeído (mg/L)} = 22,698 \times (\text{absorbância}) - 06819 \text{ (Eq. 1)}.$$

3.2. Delineamento experimental

Para avaliar o efeito da adição das nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído, o experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial, resultando em 17 tratamentos, compostos de 2 tipos de nanolignina (pinus e eucalipto) e 2 níveis de obtenção da nanolignina (passes) e 4 concentrações da nanolignina (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0%) mais o tratamento controle (0%), com três repetições cada, totalizando 51 unidades amostrais. Os resultados foram submetidos à análise de variância e quando verificado efeito significativo, as médias foram comparadas entre si por meio do teste de Tukey ($p < 0,05$). Para os dados quantitativos, quando necessário, foram ajudados modelos de regressão que melhor representaram o comportamento da variável dependente em relação a variável independente, baseando-se nos coeficientes da regressão, coeficientes de determinação e análises dos resíduos. Os tratamentos também foram comparados com a testemunha, pelo teste Dunnett ($p < 0,05$).

Para a seleção das melhores formulações adesivas para realização da análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído, realizou-se a análise de Cluster, com objetivo de agrupar tratamentos com características mais próximas entre si, por meio da distância euclidiana, de acordo com as propriedades de viscosidade, resistência ao cisalhamento, na condição seca e na condição úmida. Para os dados da quantificação da emissão de formaldeído, as médias foram comparadas entre si por meio do teste de Tukey ($p < 0,05$), quando observadas efeitos significativos na análise de variância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

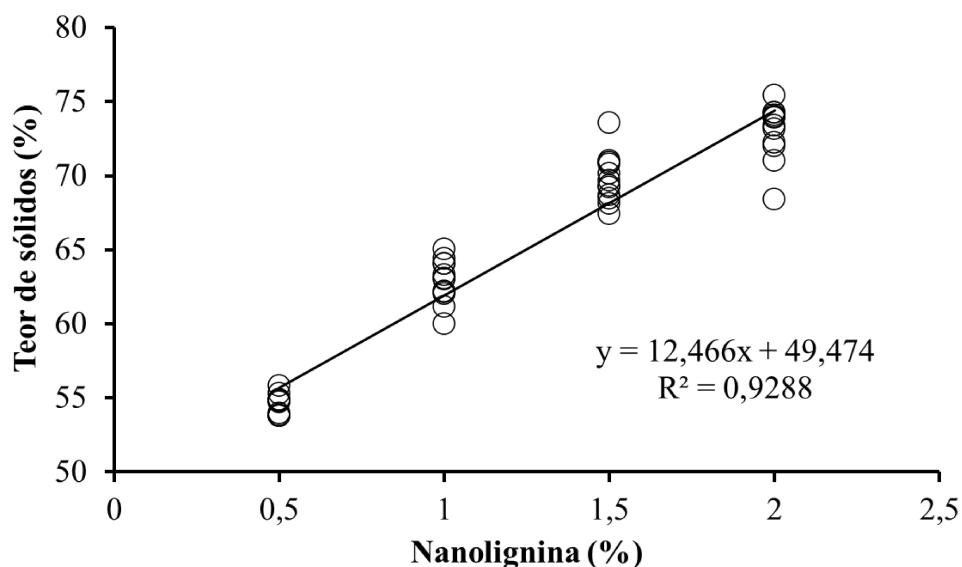
4.1. Caracterização do adesivo ureia-formaldeído aditivado com nanolignina kraft de pinus e eucalipto liofilizadas

A análise de variância para teor de sólidos indicou efeito não significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo observado apenas o efeito simples da porcentagem de nanolignina, de acordo com o teste F, sendo 65% o valor médio do teor de sólidos dos adesivos.

Nota-se na Figura 3, que a adição de nanolignina promoveu o aumento do teor de sólidos dos adesivos modificados, sendo que todos os tratamentos, exceto aqueles contendo 0,5% de nanolignina, tiveram valores de teor de sólidos acima de 60% e diferiram significativamente do tratamento testemunha (51,63%). Esse aumento era esperado uma vez que os adesivos

modificados, possuíam uma maior massa de sólidos, devido ao acréscimo da nanolignina, para a mesma massa de adesivo utilizada na análise.

Figura 3 – Valores médios de teor de sólidos dos adesivos de ureia-formaldeído modificados em relação à quantidade de nanolignina adicionada



Fonte: O Autor.

Para se manter o teor de sólidos semelhante ao adesivo comercial, poderia ter adicionado água juntamente com as nanoligninas na proporção de 50:50 (m/m) aos demais tratamentos, desse modo, não haveria maiores efeitos sobre a viscosidade das formulações, consequentemente na sua aplicação, espalhamento e penetração na madeira, como foi observado para os adesivos que continham 1,5 e 2,0% de nanolignina, independente da espécie e número de passagem da lignina no moinho para obtenção da nanolignina.

Para a propriedade de pH a análise de variância indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação.

Na Tabela 3 estão representados os valores médios de pH dos adesivos modificados.

Tabela 3 – Valores médios de pH, dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
		pH				
Eucalipto	5	7,53 bA*	7,31 aA*	6,91 bA*	6,62 bA*	7,10
	10	7,15 bB*	7,09 bB*	6,81 bB*	6,49 bB*	6,89
Média		7,34	7,20	6,86	6,56	6,99
Pinus	5	7,96 aA*	7,43 aB*	7,29 aA*	7,22 aB*	7,47
	10	7,75 aB*	7,58 aA*	7,50 aB*	7,33 aA*	7,54
Média		7,85	7,43	7,38	7,36	7,51

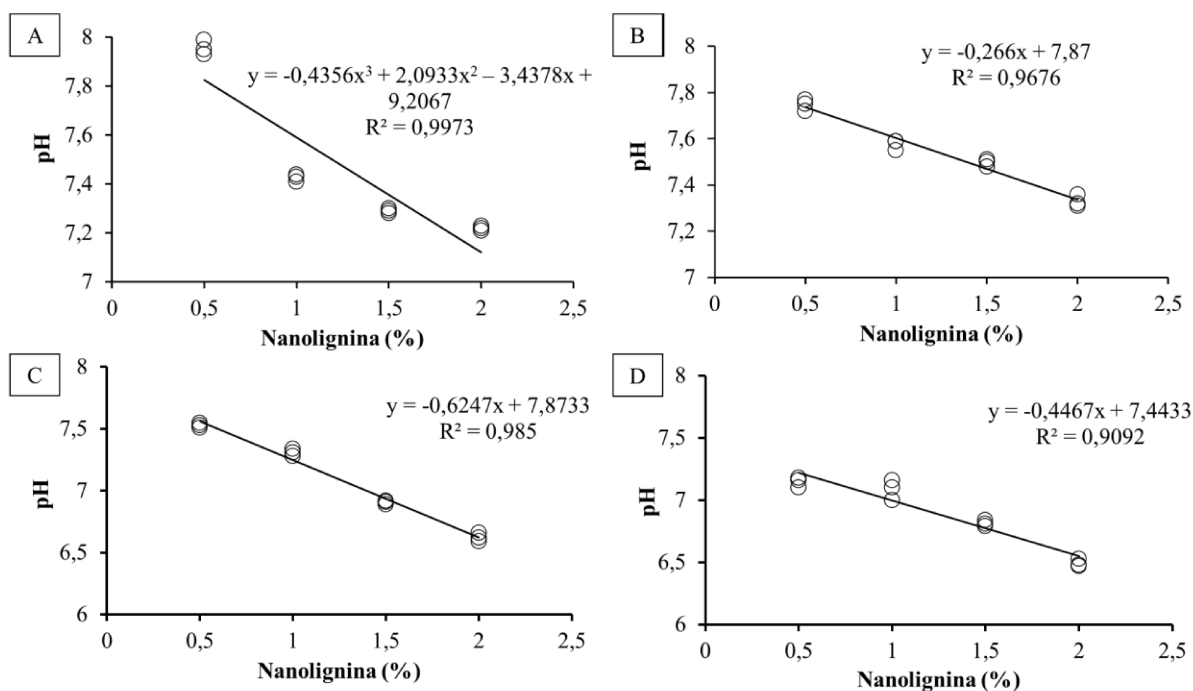
Testemunha = 8,22*

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma percentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma percentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Nota-se que, à medida que aumenta o percentual de nanolignina, ocorre uma redução significativa dos valores de pH (Figura 4) em relação ao adesivo testemunha. Essa diminuição dos valores de pH dos adesivos está relacionada ao caráter ácido das nanoligninas utilizadas no trabalho, que tiveram valor de pH igual à 3,2. O pH dos adesivos modificados ficou entre 7 e 6. De acordo com Iwakiri (2005), o pH do adesivo deve estar entre 2,5 a 11, para não causar uma possível degradação das fibras da madeira.

Figura 4 – Valores médios de pH dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho: A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



Fonte: O Autor.

A análise de variância para viscosidade indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação.

Na Tabela 4 estão representados os valores médios de viscosidade dos adesivos modificados. Nota-se que adições de nanolignina de eucalipto em até 0,5% e de pinus em até 1% não causaram mudanças significativas na viscosidade dos adesivos quando comparadas ao adesivo testemunha (T0). Por outro lado, a viscosidade dos demais adesivos foi significativamente superior ao tratamento testemunha, chegando a 700 e 725 cP para adesivos aditivados com 2% nanolignina de pinus e eucalipto, respectivamente, ambos com 5 passes pelo moinho.

Tabela 4 – Valores médios de viscosidade, dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
Viscosidade (cP)						
Eucalipto	5	525 bB ^(n.s)	675 aA*	675 aA*	725aA*	650
	10	625 aA*	650 aB*	650 aA*	675 aB*	650
Média		575	662,5	662,5	700	650
Pinus	5	575aA*	600 bA*	675 aA*	700 bA*	637,5
	10	525 bB ^(n.s)	550 bB ^(n.s)	600 bB*	625 bB*	575
Média		550	575	637,5	662,5	606,25

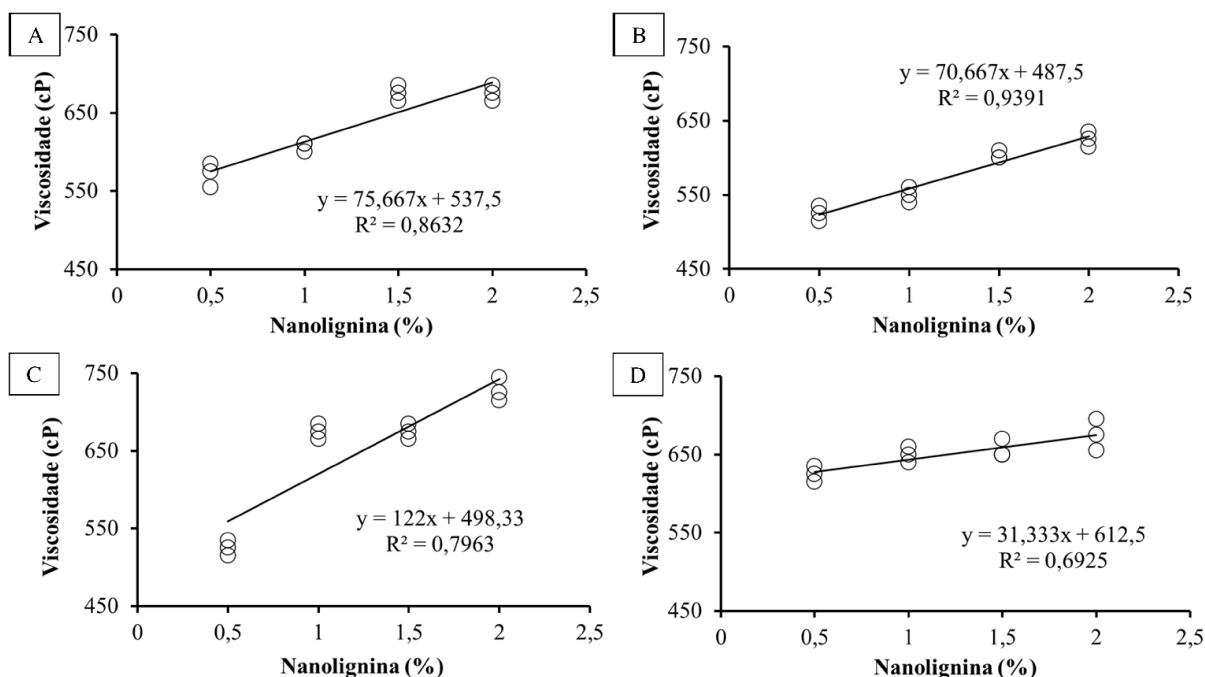
Testemunha = 500 cP

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Dependendo do seu valor, a viscosidade pode ser uma propriedade limitante para aplicação do adesivo e qualidade do produto final oriundo do mesmo. Ressalta-se que os tratamentos contendo 1,5 e 2% de nanolignina, durante aplicação, tiveram seu espalhamento dificultado na superfície da madeira, o que pode ter afetado suas ações de mobilidade, devido aos maiores valores de viscosidade (Figura 5), podendo resultar em linha de cola espessa e de baixa resistência. O aumento dos valores de viscosidade está relacionado a redução dos valores de pH, devido ao aumento da porcentagem de nanolignina (caráter ácido), uma vez que o adesivo ureia-formaldeído polimeriza em condições ácidas (ALBUQUERQUE et al., 2005) e ao fato de se ter adicionado material sólido ao adesivo, aumentando a consistência das formulações e consequentemente, a suas viscosidades.

Figura 5 – Valores médios de viscosidade dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho: A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



Fonte: O Autor.

A análise de variância para a propriedade de gel-time indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação. Na Tabela 5 estão representados os valores médios de gel-time dos adesivos modificados em função dos tratamentos.

Tabela 5 – Valores médios de gel-time dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
		Gel-time (s)				
Eucalipto	5	42 aA ^(n.s)	41 aA ^(n.s)	39 aA ^(n.s)	32 aA*	38
	10	42 bA ^(n.s)	39 bA ^(n.s)	37 Aa ^(n.s)	34, aA*	37
Média		42	40	38	33	38,5
Pinus	5	42 aA ^(n.s)	45 aA ^(n.s)	41 aA ^(n.s)	34 aA*	43
	10	46 aA ^(n.s)	45 aA ^(n.s)	39 aA ^(n.s)	36 aA*	41
Média		44	45	40	35	42

Testemunha = 42 segundos*

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste

Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

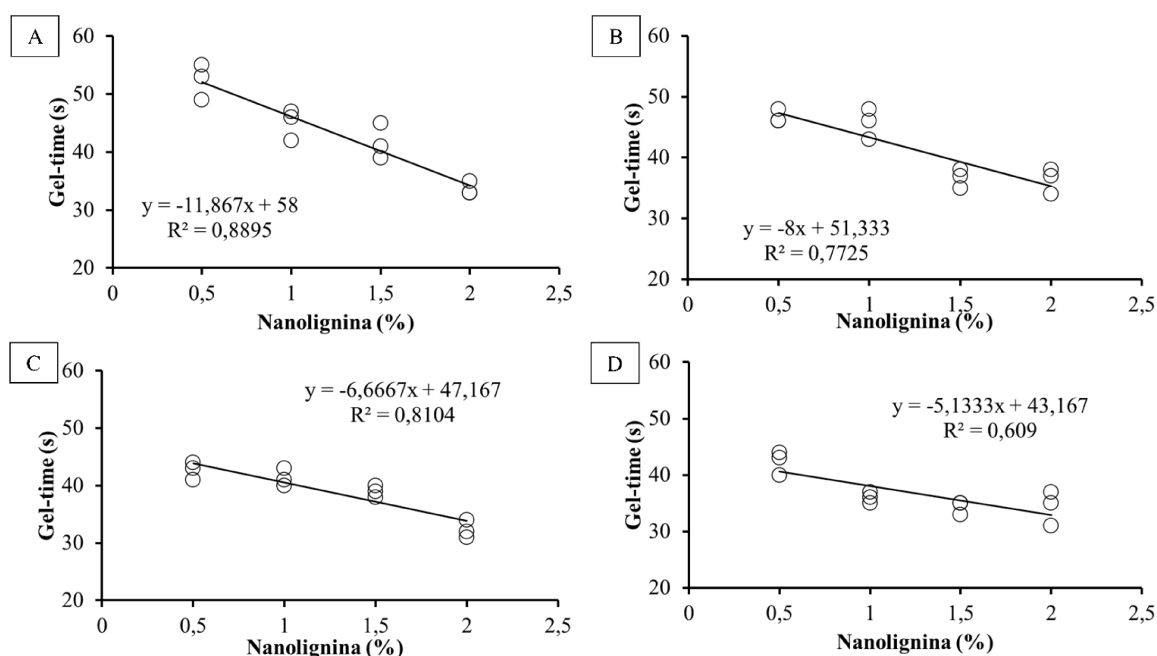
Fonte: O Autor.

Observa-se uma ligeira redução nos valores de gel-time com a adição de nanolignina (Figura 6). Porém, apenas os tratamentos contendo 2% de nanolignina, de ambas espécies e passes, diferiram significativamente do tratamento testemunha.

Para os adesivos contendo nanolignina de pinus, a redução do tempo de gelatinização foi de 17%, enquanto para os adesivos contendo nanolignina de eucalipto, essa redução foi de 21%. Essa menor redução observada nas formulações contendo nanolignina de pinus pode estar relacionada à maior quantidade de cinzas dessas, que podem ter interferido negativamente nas reações de polimerização, fazendo com que essas fossem retardadas.

Ferreira (2017) e Pizzi e Mittal (2018) também verificaram aumento da velocidade de cura na reação entre a lignina e o adesivo de ureia-formaldeído. Menores tempos de gelatinização implicam menor tempo de prensagem, tendo como consequência aumento da produção em fábrica e redução no consumo de energia. No entanto, o tempo de gelatinização não pode ser muito baixo para não ocorrer a pré-cura do adesivo e assim não prejudicar a qualidade do produto final, com relação a sua resistência mecânica.

Figura 6 – Valores médios de gel-time dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho: A) Nanolignina de Pinus – 5 Passes; B) Nanolignina Pinus – 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto – 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto – 10 Passes



Fonte: O Autor.

Em geral, observou-se que a adição das nanoligninas kraft aos adesivos ocasionou ligeira redução do pH das formulações, e consequentemente, aumento da viscosidade e redução do tempo de polimerização dos mesmos, indicando que as nanoligninas atuaram também, como um catalisador, em função do seu caráter ácido.

Para o tempo de trabalho dos adesivos a análise de variância indicou efeito não significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo observado somente que interação dupla entre tipo de nanolignina e suas porcentagens adicionadas, teve efeito significativo, desdobrando a interação.

Na Tabela 6 estão representados os valores médios de tempo de trabalho dos adesivos modificados em função dos tratamentos.

Tabela 6 – Valores médios de tempo de trabalho dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Número de passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina				Média
		0.5	1.0	1.5	2.0	
		Tempo de Trabalho (minutos)				
Eucalipto	5	132	110	97	75	103,5
	10	130	109	93	70	100,5
Média		131 A ^(n.s)	109,5 B*	95 B*	72,5 A*	102
Pinus	5	131	119	105	75	107,5
	10	133	115	100	73	105,5
Média		132 A ^(n.s)	117 A*	102,5 A*	74 A*	106,5

Testemunha = 130 minutos*

Mesmas letras maiúsculas entre as médias das porcentagens, para um mesmo tipo de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

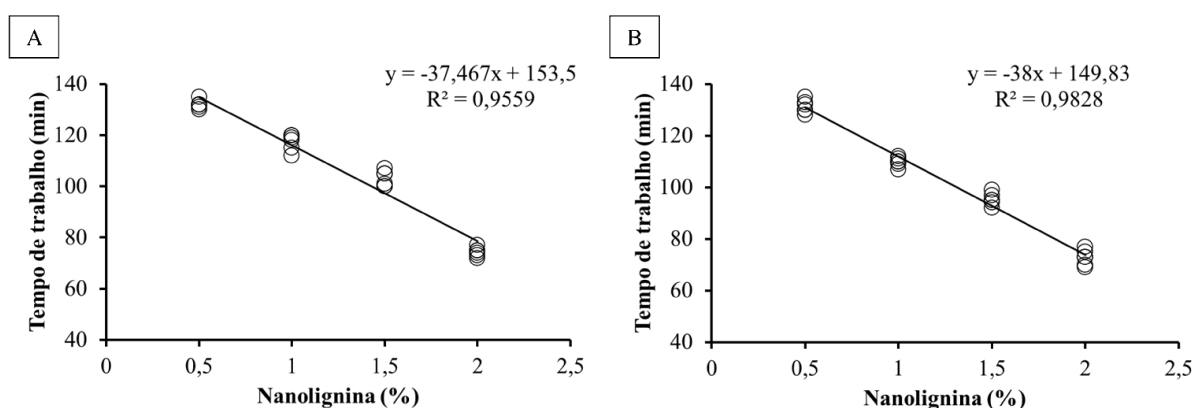
Fonte: O Autor.

Segundo Ferreira (2017), o tempo de trabalho relaciona-se à viabilidade de se trabalhar com o adesivo antes de um aumento excessivo de sua viscosidade.

Nota-se que a adição das nanoligninas, independente da espécie e número de passes, reduziu o tempo de trabalho dos adesivos (Figura 7), exceto para as formulações contendo 0,5% de adição. Isso se deve ao caráter ácido das nanoligninas (pH 3,2), atuando também como um catalisador no processo, acelerando as reações de polimerização. Observa-se também que, os tratamentos contendo 1, 1,5 e 2% de nanolignina de eucalipto, tiveram tempos de trabalhos menores que os tratamentos contendo nanolignina de pinus, que pode ser explicado pelo fato de que a lignina kraft de eucalipto é mais reativa do que a lignina kraft de pinus.

Segundo Bonfatti Júnior (2020), a lignina kraft de eucalipto sofre maior degradação química durante o processo kraft de polpação, devido à maior presença de ligações do tipo éter na madeira de folhosas (CHIANG; FUNAOKA, 1990), que são ligações mais susceptíveis à degradação, resultando em maior formação de hidroxilas, que por sua vez, apresentam potencial para realizar ligações de hidrogênio com outras substâncias (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016), reagindo assim, mais facilmente com os outros componentes da formulação, acelerando as reações de polimerização do adesivo.

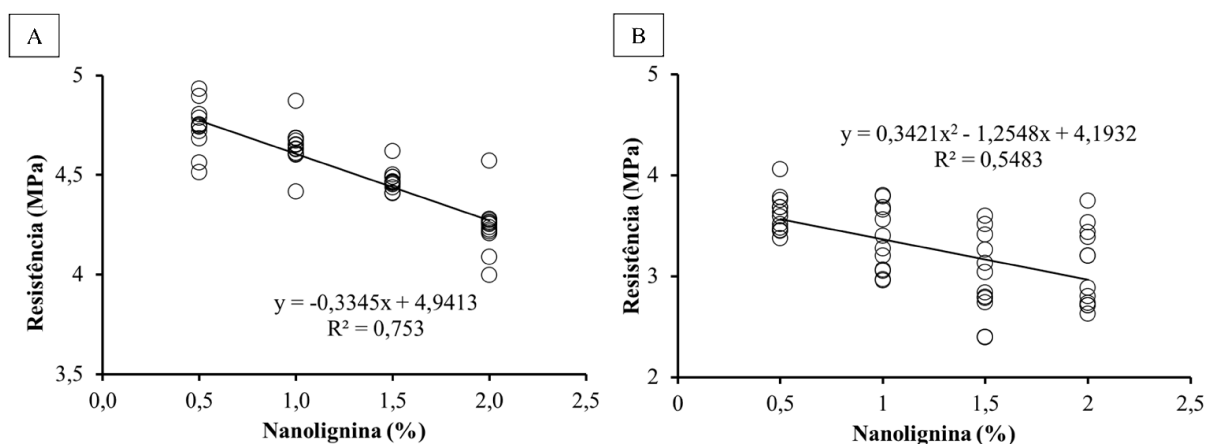
Figura 7 – Valores médios de tempo de trabalho dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada: A) nanolignina de pinus; B) nanolignina de eucalipto



Fonte: O Autor.

Para a propriedade de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira colada, na condição seca e úmida, Figura 8A e Figura 8B, respectivamente, a análise de variância indicou efeito não significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina, suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo observado apenas o efeito simples da porcentagem de nanolignina, de acordo com o teste F, sendo 4,42 MPa o valor médio da resistência ao cisalhamento, na condição seca, e 3,27 MPa o valor médio da resistência ao cisalhamento, na condição úmida.

Figura 8 – Valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas, em relação à quantidade de nanolignina adicionada: A) condição seca; B) condição úmida



Fonte: O Autor.

De modo geral, a resistência ao cisalhamento, em ambas as condições, diminuiu à medida que se acrescentou nanolignina aos adesivos (Figura 8), exceto para as formulações contendo 0,5% de nanolignina, as quais tiveram valores de resistência ao cisalhamento maiores que os obtidos para o adesivo testemunha, sendo esse valor de 4,84 MPa para condição seca, representando um aumento de 9,6%, e 3,66 MPa para condição úmida, sendo 10% maior que o adesivo comercial sem modificação, o que é almejado, possibilitando assim a modificação do adesivo ureia-formaldeído, sem afetar as propriedades adesivas e a interação do adesivo com a madeira.

De acordo com Yang et al., (2019) a quantidade de ligações cruzadas do adesivo pós-cura determina a resistência adesiva, ou seja, a resistência ao cisalhamento. O aumento da resistência ao cisalhamento dos adesivos contendo 0,5% de nanolignina, pode ser explicado pelo fato de que a adição de pequena quantidade de nanolignina tenha colaborado para as reações de copolimerização entre as nanopartículas com a ureia-formaldeído, resultando no aumento da densidade de reticulação e assim, melhorando o desempenho mecânico das juntas coladas.

Segundo ainda o mesmo autor, perda de resistência ao cisalhamento observada com a adição da nanolignina ao adesivo ureia-formaldeído acima de 0,5%, pode ser atribuída à formação de agregados de nanopartículas de lignina, os quais são formados para estabilizarem sua energia superficial (CHEN et al., 2019) e também ao aumento da viscosidade das formulações, visto que as funções de movimento e mobilidade dos adesivos junto aos substratos são dependentes dessa propriedade (DUNKY, 2004).

A resistência média ao cisalhamento da madeira sólida, utilizada para a confecção das juntas de madeira, coladas foi de 6,91 MPa, acima das resistências obtidas para as juntas coladas com as diferentes formulações adesivas, inclusive a testemunha.

4.2. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos

A análise de FTIR e a quantificação da emissão de formaldeído foram feitas apenas para os melhores adesivos selecionados por meio dos valores de viscosidade, mais próximo de 400 cP, e também dos melhores valores de resistência ao cisalhamento, juntamente com o adesivo ureia-formaldeído comercial, sendo um parâmetro comparativo, por meio da análise de Cluster (Figura 9).

Figura 9 – Dendrograma de agrupamento pela análise de Cluster



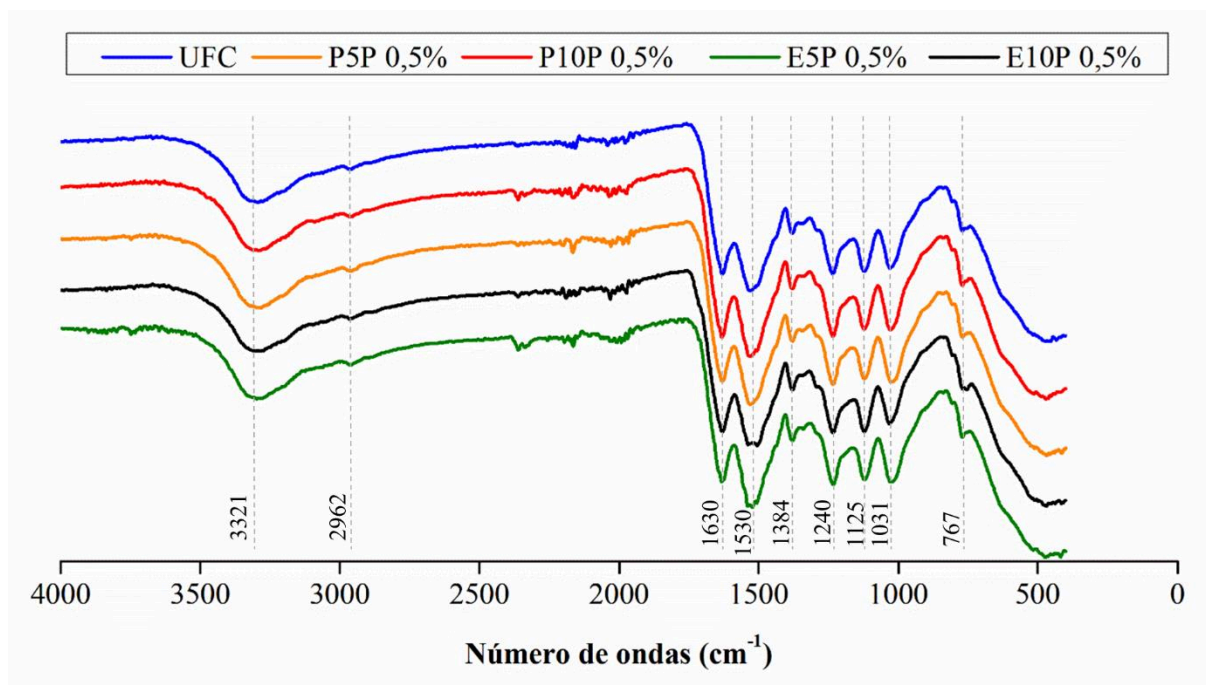
P5P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 5 passes pelo moinho; P10P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 10 passes pelo moinho; E5P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 5 passes pelo moinho; E10P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 10 passes pelo moinho.

Fonte: O Autor.

A similaridade entre os tratamentos está associada à distância entre eles, ou seja, quanto mais próximos entre si no dendrograma, maior será a similaridade entre si, sendo selecionados, portanto os tratamentos contendo 0,5% de nanolignina de pinus e eucalipto, com 5 e 10 passes pelo moinho.

Os tratamentos selecionados foram analisados usando espectroscopia de infravermelho (FTIR), para observar as possíveis mudanças químicas em suas composições após a adição das nanoligninas ao adesivo ureia-formaldeído testemunha (Figura 10).

Figura 10 – Espectros de FTIR das ligninas e nanoligninas de pinus (A) e eucalipto (B)



UFC – adesivo ureia-formaldeído comercial; P5P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 5 passes pelo moinho; P10P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 10 passes pelo moinho; E5P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 5 passes pelo moinho; E10P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 10 passes pelo moinho.

Fonte: O Autor.

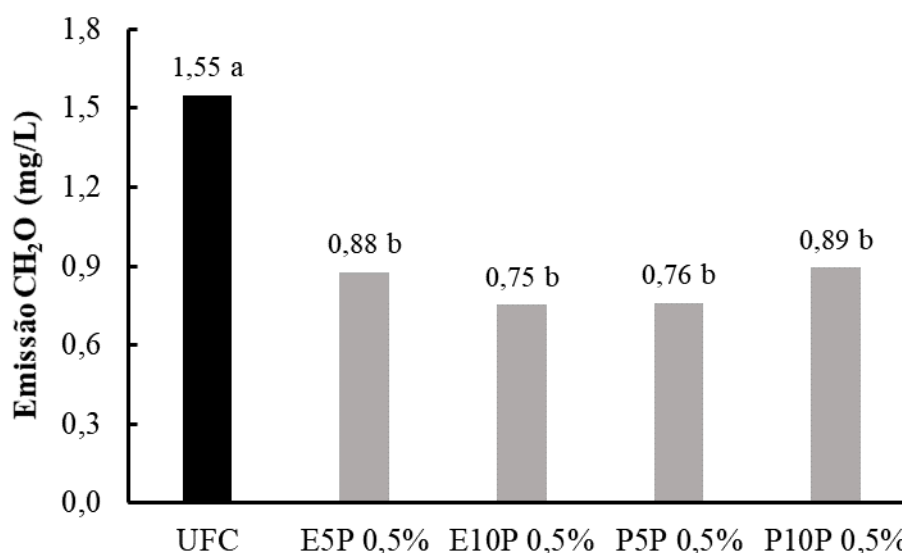
O pico na região de 3321 cm^{-1} está relacionado aos estiramentos, N-H de aminas primárias alifáticas e O-H de álcool. (AZEEM ARSHAD et al., 2017; ROUMELI et al., 2012). Em 2962 cm^{-1} uma pequena banda é atribuída ao estiramento simétrico C-H de éter alifático, CH_2OH e N-CH_2 (ARTNER, 2020).

O pico localizado à 1630 cm^{-1} está associado ao estiramento da ligação C=O de amida primária. Os espectros, em geral, são muito parecidos entre si, porém, nota-se uma maior intensidade de banda em 1530 cm^{-1} , nos adesivos modificados, em relação ao adesivo testemunha. Esse pico está relacionado ao estiramento C-N de amidas secundárias e também ao estiramento de ligações C=C aromático (FERREIRA, 2017), evidenciando assim a presença das nanoligninas.

Os picos em 1384, 1240, 1125 e 1031, 767 cm^{-1} , correspondem respectivamente, à deformação angular de CH_2 e CH_3 , estiramento C-N e deformação angular de NH_2 , estiramento C-O de éter alifático e estiramento de ligações C-N ou N-C-N de ligações metilênicas e deformação axial de C=O de ligações N-(C=O)-N (ZHANG et al, 2013).

Na Figura 11 são apresentados os valores médios de emissão de formaldeído dos adesivos selecionados.

FIGURA 11 – Valores médios de emissão de formaldeído pelos adesivos



UFC – adesivo ureia-formaldeído comercial; P5P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 5 passes pelo moinho; P10P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 10 passes pelo moinho; E5P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 5 passes pelo moinho; E10P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 10 passes pelo moinho.

Fonte: O Autor.

Nota-se que a adição de nanolignina ao adesivo comercial, promoveu redução da emissão de formaldeído em até 50% para as formulações E10P 0,5%, e P5P 0,5%, que tiveram valores de emissão de 0,75 e 0,76 mg/L, respectivamente, enquadrando na classe E1 pela norma chinesa GB 18580 (2001), e na classe F** pela norma japonesa JAS 233 (2003), que requerem emissão $\leq 1,5$ mg/L pelo método do dessecador.

O adesivo ureia formaldeído possui baixa resistência à água e, segundo Fleischer e Marutzky (2000), esse fato está relacionado à fracas ligações presentes no adesivo já polimerizado, em que ureia-formaldeído é degradada em fragmentos menores por clivagem das ligações de metileno e grupos hidroximetil terminais resultantes, os quais podem se dissociar em formaldeído e derivados de ureia, ocorrendo a liberação de formaldeído para o meio. De acordo com os dados da análise de FTIR e de emissão de formaldeído, indica-se que houve

interação das nanoligninas com os grupos hidroximetil terminais do adesivo, agindo como assim bloqueadores, impedindo a dissociação destes grupos e consequente liberação do formaldeído.

Sugere-se, também, que a adição de 0,5% nanoligninas aos adesivos proporcionaram maior formação de ligações cruzadas entre as cadeias destes, sendo explicado pela maior resistência ao cisalhamento das juntas coladas confeccionadas, tanto na condição seca como na condição úmida. A adição de nanopartículas ao adesivo promove uma intercalação das partículas na matriz polimérica, o que reduz os movimentos moleculares, favorecendo as reações de reticulação entre os grupos ativos presentes no adesivo ureia-formaldeído e as nanoargilas (LIN et al., 2006; CAI et al., 2010). Chen et al. (2019) em seu trabalho utilizando nanolignina em adesivo fenol-formaldeído, observaram um aumento na resistência ao cisalhamento na condição seca e úmida, devido à maior área superficial da nanolignina tornando-a um excelente agente reticulador na síntese adesiva.

5. CONCLUSÕES

- As adições de nanolignina kraft de pinus e eucalipto ao adesivo ureia-formaldeído comercial promoveram aumento do teor de sólidos e viscosidade e diminuição dos valores de pH, gel-time e tempo de trabalho.
- As adições de nanolignina kraft de pinus e eucalipto ao adesivo ureia-formaldeído comercial promoveu redução na resistência ao cisalhamento, exceto para as formulações 0,5% nanolignina de eucalipto e de pinus, com 5 e 10 passes no moinho, as quais tiveram um incremento de quase 10% na resistência da linha de cola.
- Na análise de FTIR ficou evidente a presença das nanoligninas pela maior intensidade de banda em 1530 cm^{-1} .
- A adição de nanolignina kraft de pinus e eucalipto ao adesivo comercial a base de ureia-formaldeído possibilitou a redução da emissão de formaldeído em até 50%.
- Os melhores tratamentos foram aqueles contendo 0,5% de nanolignina, independentemente da espécie com 5 passes pelo moinho.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, C. E. C. et al. **Adesão e adesivos**. In: IWAKIRI, S. (Ed.). Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: FUPEF, 2005. p. 01-30.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013, 2 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-plywood construction in shear by tension loading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998. 600 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. E70-07**: Standard test method for ph of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2015.
- ARTNER, M. A. **Incorporação de celulose microfibrilada durante a síntese de adesivo ureia-formaldeído**. 2020. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 12466- 1**: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D5582-14**: standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator. West Conshohocken, 2014.
- BONFATTI JUNIOR, E. A. **Qualidade da lignina Kraft em função do agente protonador**. 2020. Tese (Doutorado em ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2020.
- CAI, X.; RIEDL, B.; ZHANG, S. Y.; WAN, H. A study on the curing and viscoelastic characteristics of melamine–urea–formaldehyde resin in the presence of aluminium silicate nanoclays. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 5, p. 604-611, 2010.
- CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de Eucalyptus grandis w. hill ex maiden e Anadenanthera peregrina spg., nas propriedades dos adesivos**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

CHIANG, V. L.; FUNAOKA, M. The difference between guaiacyl and guaiacylsyringyl lignins in their responses to kraft delignification. **Holzforschung**, v. 44, n. 4, p. 309-313, 1990.

CHINESE STANDARD. **GB 18580-2001**. Indoor decorating and refurbishing materials – limit of formaldehyde emission of wood based panels and finishing products. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2001.

CHINESE STANDARD. **GB/T 9846**. In Plywood for general use, Standardization Administration of China: Beijing, China, 2015.

DUNKY, M. Adhesives based on formaldehyde condensation resins. In: **Macromolecular symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2004. p. 417-430.

DUNKY, M. Adhesives in the wood industry. **Handbook of adhesive technology**, v. 3, n. 0, p. 511, 2018.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 233-269, 2018.

FLEISCHER, O.; MARUTZKY, R. Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 58, n. 5, p. 295-300, 2000

GONÇALVES, F. G., SEGUNDINHO, P. D. A., SCHAYDER, L. F., TINTI, V. P., & SANTIAGO, S. B. (2016). Shear strength of Pinus sp. wood glued at room temperature. **Ciência da Madeira**, v. 7, n. 1, p. 42-50, 2016.

ISMITA, N.; LOKESH, C. Effects of different nanoclay loadings on the physical and mechanical properties of Melia composita particle board. **Bois & Forêts des Tropiques**, v. 334, p. 7-12, 2017.

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

IWAKIRI, S.; DE ANDRADE, A. S.; JUNIOR, A. A. C.; DO ROCIO CHIPANSKI, E.; PRATA, J. G.; ADRIAZOLA, M. K. O. Production of High Density particleboard using melamine-urea-formaldehyde resin. **Cerne**, v. 11, n. 4, p. 323–328-323–328, 2005.

JAPANESE STANDARD. **JAS 233**. Japanese Agricultural Standard for Plywood – MAFF Notification N° 233, 2003.

JIANG, W.; TOMPPÖ, L.; PAKARINEN, T.; SIRVIÖ, J. A.; LIIMATAINEN, H.; HAAPALA, A. T. Effect of cellulose nanofibrils on the bond strength of polyvinyl acetate and starch adhesives for wood. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2283-2292, 2018.

LIN, Q.; YANG, G.; LIU, J.; RAO, J. Property of nano-SiO₂/urea formaldehyde resin. **Frontiers of Forestry in China**, v. 1, n. 2, p. 230-237, 2006.

MARQUES, J. L. D. S. **Desenvolvimento de adesivos nanocompósitos de poliuretano à base de óleo de mamona**. 2009. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

NAIR, S. S.; SHARMA, S.; PU, Y.; SUN, Q.; PAN, S.; ZHU, J. Y.; RAGAUSKAS, A. J. High shear homogenization of lignin to nanolignin and thermal stability of Nanolignin-Polyvinyl alcohol blends. **ChemSusChem**, v. 7, n. 12, p. 3513-3520, 2014.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Third edition. CRC press, 658p, 2018.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. Academic Press Inc., San Diego, CA, 1993.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Organic Chemistry**. 12. ed. Hoboken: Wiley, 2016.

YANG, W.; RALLINI, M.; NATALI, M.; KENNY, J.; MA, P.; DONG, W.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: a comparative study. **Materials & Design**, v. 161, p. 55-63, 2019.

YEARLA, S. R.; PADMASREE, K. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 4, p. 289-302, 2016.

CAPÍTULO 4 – SÍNTESE DE ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO COM NANOLIGNINA KRAFT E SEUS EFEITOS NA EMISSÃO DE FORMALDEÍDO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi utilizar nanolignina kraft de pinus e eucalipto na síntese de adesivos de ureia-formaldeído e avaliar seus impactos nas propriedades reológicas, resistência ao cisalhamento de juntas coladas e redução de emissão de formaldeído. As nanoligninas foram produzidas a partir da lignina kraft, de pinus e eucalipto, por meio de dois níveis de passagens pelo moinho, sendo 5 e 10 passes. As suspensões de nanoligninas foram centrifugadas e o sobrenadante congelado para posterior liofilização. Os adesivos foram sintetizados adicionando-se 2, 4, 6, 8 e 10% de nanolignina liofilizada, em substituição da massa total de ureia, na etapa de hidroximetilação da síntese. Adesivo ureia-formaldeído foi sintetizado, sem adição das nanoligninas, para ser utilizado como testemunha. Os adesivos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos, pH, viscosidade, gel-time e tempo de trabalho. O desempenho dos adesivos foi avaliado por meio do ensaio de resistência ao cisalhamento, na linha de cola, nas condições seco e úmido. Os tratamentos que tiveram melhores desempenhos em relação ao adesivo ureia-formaldeído testemunha, foram submetidos a análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído. A adição de nanolignina kraft liofilizada de pinus e eucalipto à síntese do adesivo ureia-formaldeído, promoveu o aumento de viscosidade, exceto para as formulações com até 4% de nanolignina de eucalipto e 6% de nanolignina de pinus. O tempo de trabalho diminuiu em aproximadamente, 50% com a adição de 2 para 10% de nanolignina. A adição de nanoligninas aos tratamentos E5P 4%, P5P 6% ocasionou aumento da resistência ao cisalhamento das juntas coladas, em 13 e 10%, condição seca e úmida, respectivamente. Nos maiores níveis de substituição houve um decréscimo da resistência. Houve um aumento da intensidade das bandas em 1240 e 1031 cm^{-1} que correspondem, respectivamente ao estiramento C-N e deformação angular de NH_2 , e estiramento de ligações C-N ou N-C-N de ligações metileno-éter. A emissão de formaldeído dos adesivos selecionados foi reduzida em até 75%, resultados estes que podem estar relacionadas à reação das nanoligninas ligações com os grupos terminais livres do adesivo após a reação de polimerização, reduzindo a hidrólise do adesivo. Os tratamentos que tiveram melhores performances foram aqueles contendo 4% de nanolignina de eucalipto e 6% de nanolignina de pinus, ambas com 5 passes pelo moinho.

Palavras-chave: Síntese adesiva. Emissão de formaldeído. Nanolignina kraft.

ABSTRACT

The aim of this work was to use pine and eucalyptus kraft nanolignin in the synthesis of urea-formaldehyde accessories and to evaluate their impacts on rheological properties, shear strength of glued joints and reduction of formaldehyde emission. The nanolignins were made from the medium of lignin, pine and eucalyptus, by two levels of passes through the mill, 5 and 10 passes. The nanolignin suspensions were centrifuged and the supernatant frozen for later lyophilization. Adhesives were added with 2, 4, 6, 8 and 10% of lyophilized nanolignin, replacing the total mass of urea, in the methylation synthesis step of the synthesis. Urea-formaldehyde adhesive was synthesized, without addition of nanolignins, to be used as a control. Adhesives were defined in terms of solids content, pH, material, gel time and working time. The performance of the adjustments was evaluated through the shear strength test, in the glue line, under dry and wet conditions. The treatments that had better performances in relation to the control urea-formaldehyde adhesive were selected for analysis and quantification of the emission of formaldehyde ratio. It is added that kraft nanolignin is augmented and improved from pine for pine adhesive-formaldehyde urea synthesis, except to promote or enhance pine-reducing nanolignin composition, except for formulas with eucalyptus nanolignin and 6% pine nanolignin. The working time in approximately nanolignin, 50% with addition of 2 to 10. The addition of nanolignins to treatments E5P 4%, P5P 6% caused the bonded joint strength to be 13 and 10%, in dry and wet conditions, respectively. At the highest levels of substitution, there was a decrease in resistance. There was an increase in the intensity of the bands at 1240 and 1031 cm^{-1} , which correspond, respectively, to the C-N stretching and to the angular deformation of NH_2 , and to the stretching of C-N bonds or N-C-N of methylene-ether bonds. The reaction of the selected adhesives was of formal proteins, which can be combined with the reaction of the reactions with the polymerization groups, but the emission can be a hydrolysis to the reaction with the polymerization groups. The treatments that had the best performances were those containing 4% eucalyptus nanolignin and 6% pine nanolignin, both with 5 passes through the mill.

Keywords: Adhesive synthesis. Formaldehyde emission. Kraft nanolignin.

1. INTRODUÇÃO

A adesão entre componentes de madeira depende de uma série de parâmetros relacionados às características físico-químicas do adesivo e do material a ser colado, além dos parâmetros operacionais no processo de colagem, da forma geométrica e do tamanho das peças a serem coladas e, ainda, das condições em que as peças coladas serão expostas, quando em serviço (FERREIRA, 2017).

Deste modo, a estabilidade e a vida útil de uma madeira colada dependem, em grande parte, da resistência, rigidez e durabilidade das ligações (VITAL et al., 2006). Adesivos de ureia-formaldeído têm como desvantagens a baixa resistência à umidade, baixa resistência mecânica e emissão de formaldeído quando comparado aos adesivos fenólicos, por exemplo.

Neste contexto, visando melhorar a qualidade e consequente performance desses adesivos, muitos materiais, dentre eles a lignina kraft, surgem como alternativa para tal.

Ligninas oriundas do processo kraft possuem partículas com tamanhos na ordem de 10 – 100 μm , o que pode prejudicar sua dispersão e performance na mistura com outros polímeros (ZHAO et al., 2016; KIM et al., 2017). Além disso, a lignina tem baixa reatividade junto ao formaldeído (PIZZI; MITTAL, 2018). Porém, alguns processos podem ser aplicados a fim de aumentar a sua reatividade.

A utilização de nanopartículas de lignina é uma alternativa que pode ser aplicada na tentativa de resolver essa questão, pois possuem uma grande área superficial, facilitando sua dispersão e incorporação, além de poderem ser modificadas quimicamente, por possuírem vários grupos funcionais como tióis, hidroxil alifático e fenólico, aumentando assim seu potencial de aplicação (ZHAO, et al., 2016; MELRO, et al., 2018).

Os estudos que abordam o uso de nanolignina em adesivos para madeira têm se baseado na adição dessas nanopartículas em adesivos comerciais de fenol-formaldeído e na substituição parcial do fenol-formaldeído em sua síntese, a exemplo das pesquisas realizadas por Chen et al. (2019) e Yang et al., (2019) que evidenciaram melhoria na performance desses adesivos, principalmente no que tange a resistência mecânica.

Porém, até onde se sabe, não existem estudos na literatura que relatem a aplicação de nanolignina em adesivos de ureia-formaldeído, seja para síntese ou modificação, porém acredita que a adição das nanoligninas pode contribuir para melhoria dos dois principais problemas desse adesivo, que é baixa resistência à umidade e o problema de emissão de formaldeído pois, suas moléculas, de natureza hidrofóbica e alta área superficial, podem se ligar às moléculas de ureia-formaldeído, bloqueando assim os grupos hidroximetilol livres, impedindo que esses

sofram hidrólise depois do adesivo curado, o que resulta na deterioração de suas ligações aminometilênicas, liberando formaldeído para o meio (FLEISCHER; MARUTZKY, 2000), ou ainda, agindo como sequestrador do formaldeído livre presente no adesivo antes de sua cura.

Com isso, justifica-se o desenvolvimento de pesquisas que utilizem essas nanopartículas visando a melhoria e o desempenho dos adesivos à base de ureia-formaldeído, principalmente no que tange a redução da emissão de formaldeído.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi utilizar nanolignina kraft de pinus e eucalipto na síntese de adesivos de ureia-formaldeído para colagem de juntas coladas de madeira.

2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar adesivos de ureia-formaldeído com diferentes percentuais de nanolignina kraft liofilizada e avaliar suas propriedades.
- Avaliar o efeito da adição de nanolignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído sintetizado na resistência ao cisalhamento de juntas coladas de madeira de pinus.
- Avaliar, por meio dos espectros de FTIR, possíveis modificações na estrutura química dos adesivos que tiveram melhores desempenho em relação a testemunha;
- Quantificar a emissão de formaldeído, por meio do método do dessecador, dos adesivos que tiveram melhores desempenho em relação à testemunha.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As ligninas kraft, em pó, de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram fornecidas por empresas produtoras de celulose e papel, obtidas a partir do licor negro resultante do processo de polpação da celulose.

As nanoligninas kraft de *Eucalyptus* sp. e *Pinus* sp. foram obtidas por método mecânico a partir do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 a 1500 rpm com eficiência energética de 1.0×10^4 kWh/ton. Inicialmente, obteve-se o teor absolutamente seco (AS) das ligninas, para que em seguida fossem preparados 6 litros de suspensão de cada nanolignina para os dois passes, com consistência de 5% m/v. A distância entre os discos do moinho foi ajustada em 100 µm conforme descrito por Wang et al. (2012).

Para cada tipo de lignina, dois níveis de processamento correspondentes ao número de passagens no moinho foram avaliados, sendo 5 e 10 passes. O tempo de preparo das nanoligninas foi de aproximadamente 45 e 90 minutos, respectivamente para 5 e 10 passes.

Em seguida, as suspensões de nanolignina foram centrifugadas por 60 minutos, à temperatura de 10 °C, na velocidade de 4000 rpm para retirada do excesso de água. Depois o sobrenadante foi descartado e o precipitado de nanolignina foi vertido em bandejas e colocadas em um super-freezer de congelamento rápido, por 24 horas, em temperatura de -80 °C.

As amostras congeladas foram liofilizadas por 48 horas no Liofilizador Enterprise I, com vácuo de 160 µHg e condensador com temperatura de -45 °C. Transcorrido o tempo, as amostras foram retiradas e armazenada, em recipientes de plástico hermeticamente fechados, para não alterar o teor de umidade.

Na Tabela 1 consta a composição química e elementar das ligninas e nanoligninas utilizadas no trabalho.

Tabela 1 – Valores médios de composição química estrutural e elementar das ligninas (0) nanoligninas (5 e 10) de pinus e eucalipto

PROPRIEDADES	Espécie						
	Pinus			Eucalipto			
	Número de passes no moinho						
	0	5	10	0	5	10	
Lignina solúvel (%)	1,16 aB	1,99 aA	1,03 aB	8,43 bA	10,61 bB	8,66 bA	
Lignina insolúvel (%)	94,82 aA	91,82 aB	91,67 aB	88,46 bA	84,72 bC	86,99 bB	
Lignina total (%)	95,98 aA	93,81 aB	92,70 aC	96,89 bA	95,53 bB	95,64 bB	
Arabinanas (%)	0,6 aA	0,2 B	0,2 B	0,1 bA	ND	ND	
Galactanas (%)	1,1 aA	0,56 aB	0,55 aB	0,2 bA	0,1 bA	0,12 bA	
Glicanas (%)	1,4 aA	0,9 aB	0,8 aB	0,4 bA	0,21 bB	0,19 bB	
Xilanas (%)	0,8 aA	0,5 bB	0,4 bB	1,2 bA	0,71 aB	0,69 aB	
Mananas (%)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
Teor de cinzas (%)	2,37 aC	2,51 aB	2,72 aA	0,32 bB	0,65 bA	0,69 bA	
Composição elementar (%)	C	67,2 aA	64,9 aC	66,0 aB	61,30 bB	60,30 bC	62,00 bA
	N	0,21aA	0,18 aB	0,17 aB	0,12 bB	0,17 bA	0,14 bB
	H	4,6 aA	4,55 aA	4,62 aA	5,71 bA	4,48 bB	4,75 bB
	O	29,10 aA	29,00 aA	28,90 aA	25,00 bA	25,20 bA	24,90 bA

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para um mesmo número de passes pelo moinho e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$).

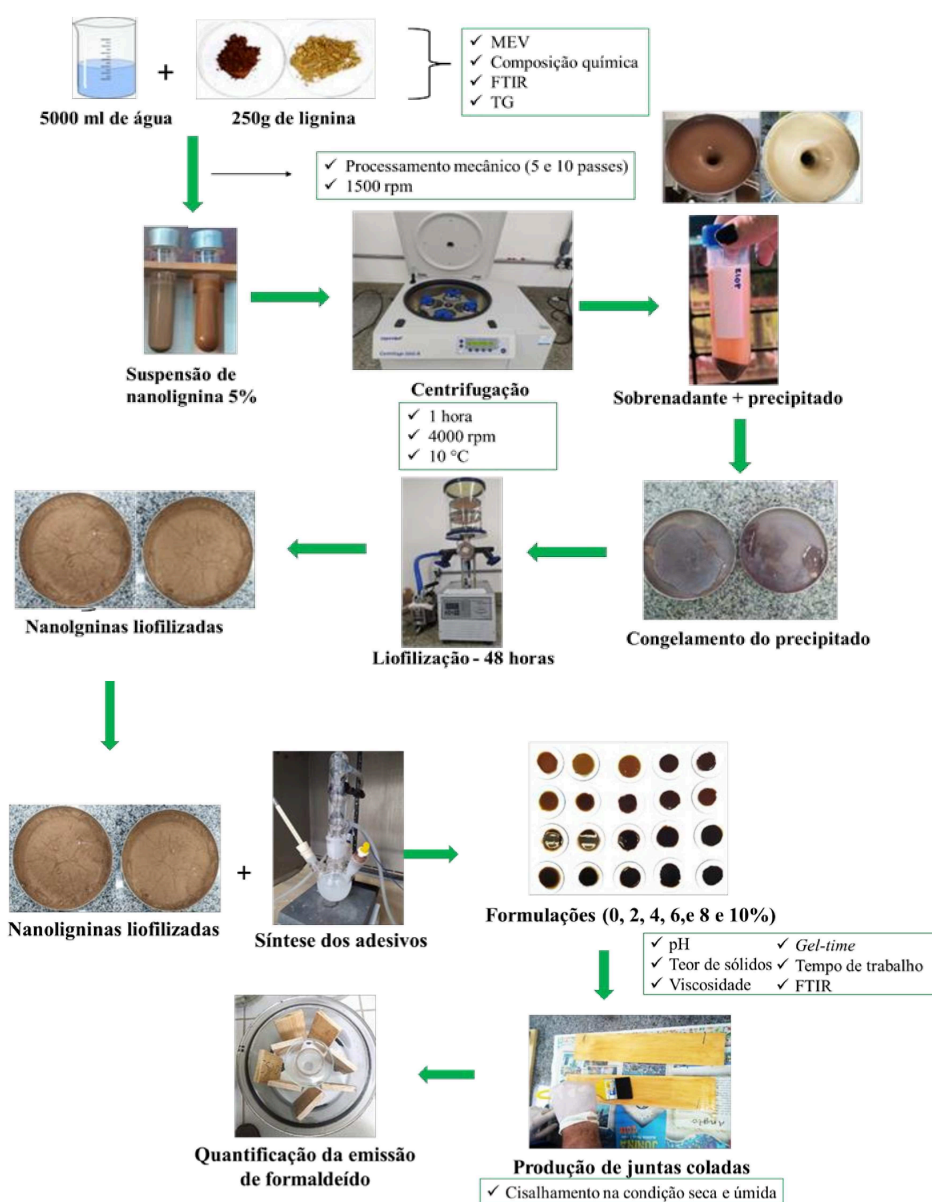
*ND – não detectado

Fonte: O Autor.

3.1. Planejamento das análises

As análises realizadas abrangem amostras de todas as etapas do trabalho, para as duas espécies em estudo, desde a caracterização das ligninas kraft até a quantificação da emissão de formaldeído livre, conforme a Figura 1.

Figura 1. Distribuição das atividades para as diferentes etapas do trabalho



Fonte: O Autor.

3.2. Síntese dos adesivos

3.2.1. Síntese do adesivo ureia-formaldeído (testemunha)

A síntese do adesivo testemunha de ureia-formaldeído foi baseada na metodologia de Ferreira (2017). Foram utilizados formaldeído (peso molecular=30,03 g/mol) diluído a 37%, ureia em pó (peso molecular= 60,06 g/mol), hidróxido de sódio (NaOH) diluído à 20% e ácido fórmico diluído à 30%. Para determinação da razão molar entre os elementos foi considerado a relação entre a massa molecular de cada elemento e a quantidade adicionada, em massa de cada um.

Para tanto, considerou-se a razão molar inicial F:U de 2,09:1, para se obter a razão molar final de 1,26:1, em que foram adicionados 170 g de formaldeído, respectivamente, e 60 g de ureia em um balão tritubulado de fundo chato de 500 ml, constituindo cada formulação. Essa mistura foi levada a uma placa aquecedora, com agitação mecânica constante, em capela de fluxo laminar, equipado com um condensador e termômetro. A solução foi aquecida até atingir temperatura de 90°C. Neste momento o pH da solução foi ajustado para 9,0, utilizando NaOH, mantendo-se o aquecimento à temperatura de 90°C por 45 minutos.

Transcorrido esse tempo, o pH da solução foi ajustado para 5,0, com aplicação de ácido fórmico. A reação continuou sob temperatura de 90°C por mais 15 minutos. Na sequência, 30 g de ureia foram adicionadas à solução e manteve-se a temperatura de 90°C, por mais 20 minutos. Depois, o pH da mistura foi ajustado para 8,0 aproximadamente, com adição de NaOH e acrescentou-se mais 10 g de ureia à solução. Nesta etapa de síntese, a temperatura foi reduzida para 70°C e a reação mantida por 45 minutos.

Após esse período, finalizou-se a síntese e o adesivo resultante foi resfriado até temperatura ambiente.

A adição total de ureia nas sínteses foi de 100 g, enquanto a adição de formaldeído foi de 170 g, o que resultou na razão molar final do experimento de 1,26:1.

3.2.2. Síntese dos adesivos ureia-nanolignina-formaldeído

A adição das nanoligninas na síntese foi feita em adesivos com razão molar de ureia-formaldeído (F:U) de: 1,26:1, baseado também no trabalho de Ferreira (2017).

As nanoligninas liofilizadas foram adicionadas nas porcentagens de 2, 4, 6, 8 e 10% em substituição a massa total de ureia a ser utilizada na síntese.

A razão molar inicial F:U foi de 2,09:1, em que foram adicionados 170 g de formaldeído, 60 g de ureia e as quantidades de nanolignina de acordo com cada porcentagem estabelecida, em um balão tritubulado de fundo chato de 500 ml, constituindo cada formulação.

O balão contendo a mistura foi levado a uma placa aquecedora, com agitação mecânica constante, em capela de fluxo laminar, equipado com um condensador, um termômetro e o eletrodo do pHmetro. A solução foi aquecida até atingir temperatura de 90°C. Neste momento o pH da solução foi ajustado para 9,0, utilizando NaOH, mantendo-se o aquecimento a 90°C por 45 minutos.

Transcorrido esse tempo, o pH da solução foi ajustado para 5,0, com aplicação de ácido fórmico. A reação continuou sob temperatura de 90°C por mais 15 minutos. Na sequência, 30 g de ureia foram adicionadas à solução e manteve-se a temperatura 90°C por mais 10 minutos. Depois, o pH da mistura foi ajustado para 8,0 aproximadamente, com adição de NaOH e foi acrescentado mais 10 g de ureia à solução. Nesta etapa de síntese, a temperatura foi reduzida para 70°C e a reação mantida por 45 minutos.

Após esse período, o adesivo resultante foi resfriado até a temperatura ambiente. A adição total de ureia nas sínteses foi de 100 g, enquanto a adição de formaldeído foi de 170 g. A razão molar final resultante não pode ser obtida em função de não se conhecer massa molar das nanoligninas.

3.2.3. Propriedades dos adesivos

As formulações adesivas foram caracterizadas, determinando-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e tempo de trabalho.

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013). Foram pesados 2g de adesivo em placas de petri, previamente taradas. As amostras em triplicata, foram colocadas em estufa à 103°C por 15 h. Depois as amostras foram resfriadas em dessecadores e pesadas. O teor de sólidos foi determinado pela razão entre a massa seca e a massa úmida de cada amostra.

A determinação do pH foi realizada em pHmetro digital, a temperatura de 25°C, calibrado a pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Foram utilizadas aproximadamente 200 ml dos adesivos em três repetições, segundo a norma ASTM E70-07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (1998). Utilizou-se viscosímetro de Brookfield-LV (cp), com haste (spindle)

número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 150 ml.

O tempo de gelatinização foi determinado por meio de amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocados 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 mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 180°C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo em cada temperatura, conforme a norma ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999). Para essa análise, foram utilizados 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, foi adicionado à formulação, em relação ao seu teor de sólidos.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado, adicionando-se 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, em relação ao seu teor de sólidos, a fim de verificar a influência das nanoligninas sobre a velocidade de cura dos adesivos formulados. Um viscosímetro e um cronômetro foram utilizados, sendo o ponto de parada da contagem do tempo, o valor de viscosidade de 10000 cP (CARNEIRO, 2006).

3.2.4. Resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas

3.2.4.1. Produção de juntas coladas

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, foram utilizadas lâminas de madeira de *Pinus* sp, cuja caracterização está representada na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização físico-química e mecânica da madeira de pinus

PROPRIEDADE	VALOR MÉDIO
Extrativos totais (%)	4,75
Lignina Insolúvel (%)	28,54
Lignina Solúvel (%)	0,15
Lignina total (%)	28,69
Holocelulose (%)	66,55
Teor de Cinzas (%)	0,29
Densidade básica (g.cm⁻³)	0,490
Resistência ao cisalhamento (MPa) – 12% umidade	6,91

Fonte: O Autor.

As lâminas foram confeccionadas com as dimensões de 0,65 x 9,0 x 40,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, que foram coladas empregando-se uma

gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo. Após a aplicação do adesivo, em face dupla, as lâminas foram pré-prensadas a frio por quatro minutos e, em seguida foram prensadas em prensa hidráulica à 180°C e pressão de 12 kgf/cm², durante 8 minutos.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em câmara de climatização a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura e $65 \pm 3\%$ de umidade relativa até atingir massa constante.

3.2.4.2. Resistência ao cisalhamento

Depois das lâminas acondicionadas, os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões de 1,3 x 2,54 x 8,26 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento na condição seca, de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

A determinação da resistência ao cisalhamento, na condição úmida, após 24 horas de imersão em água à $20 \pm 3^\circ\text{C}$, foi feita de acordo com os procedimentos da norma ABNT NBR ISO 12466-1 (ABNT, 2006).

3.2.5. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos

Os grupamentos químicos existentes nas formulações adesivas foram obtidos a partir da técnica de FTIR por meio de um espectrômetro, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400-4000 cm⁻¹. Foram utilizados 2 mg de amostras, secas em estufa à temperatura de 180°C, até massa constante. Essas foram moídas, para posteriormente serem analisadas no espectrofotômetro Varian 660-IR. Foram realizadas 32 scans (leituras) por amostra, com resolução espectral de 4 cm⁻¹.

Já a o teste da emissão de formaldeído foi realizado seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D5532 – 2014 (ASTM, 2014), que utiliza o método do dessecador. Para tanto, 8 amostras das juntas coladas de madeira, nas dimensões de 70 ± 2 mm x 127 ± 2 mm, com as bordas seladas com parafina, foram colocadas sobre uma placa perfurada, dentro do dessecador, contendo água destilada em uma placa de Petri de vidro de 100 mm x 20 mm, sustentada por um béquero de vidro de 400 mL. Depois o dessecador foi fechado hermeticamente, sob condições de temperatura ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) e umidade ($50 \pm 10\%$) controladas por um período de 2 horas (Figura 2).

Figura 2 – Extração de formaldeído pelo método dessecador



Fonte: O Autor.

A quantificação foi obtida através da preparação das soluções contendo ácido cromotrópico (cromóforo), em meio fortemente ácido, conforme a norma ASTM D5532 – 2014 (ASTM, 2014), que posteriormente foram lidas em um espectrofotômetro UV-Vis, com o comprimento de onda a 412 nm, e o teor de formaldeído emitido pelas amostras, em mg/L, foi obtido substituindo o valor de absorbância encontrado experimentalmente em x, na equação da reta obtida pela curva de calibração (Equação 1):

$$\text{Concentração de formaldeído (mg/L)} = 22,698 \times (\text{absorbância}) - 06819 \text{ (Eq. 1).}$$

3.3. Delineamento experimental

Para avaliar o efeito da adição das nanoligninas na síntese adesivo ureia-formaldeído, o experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial, compostos de 2 tipos de nanolignina (pinus e eucalipto) e 2 níveis de obtenção da nanolignina (passes) e 5 concentrações da nanolignina liofilizada (2; 4; 6, 8 e 10%) mais o tratamento controle (0%), resultando em 21 tratamentos, com três repetições cada, perfazendo um total de 63 unidades amostrais. Os resultados foram submetidos à análise de variância e quando verificado efeito significativo, as médias foram comparadas entre si por meio do teste de Tukey ($p < 0,05$). Para os dados quantitativos, quando necessário, foram ajudados modelos de regressão que melhor representaram o comportamento da variável dependente em relação a variável independente, baseando-se nos coeficientes da regressão, coeficientes de determinação

e análises dos resíduos. Os tratamentos também foram comparados com a testemunha, pelo teste Dunnett ($p < 0,05$).

Para a seleção das melhores formulações adesivas para realização da análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído, realizou-se a análise de Cluster, com objetivo de agrupar tratamentos com características mais próximas entre si, por meio da distância euclidiana, de acordo com as propriedades de viscosidade, resistência ao cisalhamento, na condição seca e na condição úmida. Para os dados da quantificação da emissão de formaldeído, as médias foram comparadas entre si por meio do teste de Tukey ($p < 0,05$), quando observadas efeitos significativos na análise de variância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos adesivos sintetizados com nanolignina kraft de pinus e eucalipto liofilizadas

Para a propriedade de pH a análise de variância indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação. Na Tabela 3 estão representados os valores médios de pH dos adesivos em função dos tratamentos.

Tabela 3 – Valores médios de pH dos adesivos em função dos tratamentos

Tipo de Nanolignina	Passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina					Média
		2	4	6	8	10	
		pH					
Eucalipto	5	7,74 aA ^(n.s)	7,91 bB ^(n.s)	8,10 bB ^(n.s)	8,31 bB*	8,14 bB ^(n.s)	8,03
	10	7,62 bB*	8,55 aA*	8,47 aA*	8,90 aA*	8,79 aA*	8,46
Média		7,67	8,23	8,27	8,60	8,47	8,25
Pinus	5	7,78 aA ^(n.s)	8,25 aA*	8,18 aA ^(n.s)	8,42 aA*	8,32 aA*	8,19
	10	7,83 aA ^(n.s)	7,91 bB ^(n.s)	8,04 bB ^(n.s)	8,1 bB ^(n.s)	8,00 bB ^(n.s)	7,98
Média		7,74	8,16	8,19	8,43	8,32	8,08

Testemunha = 7,92

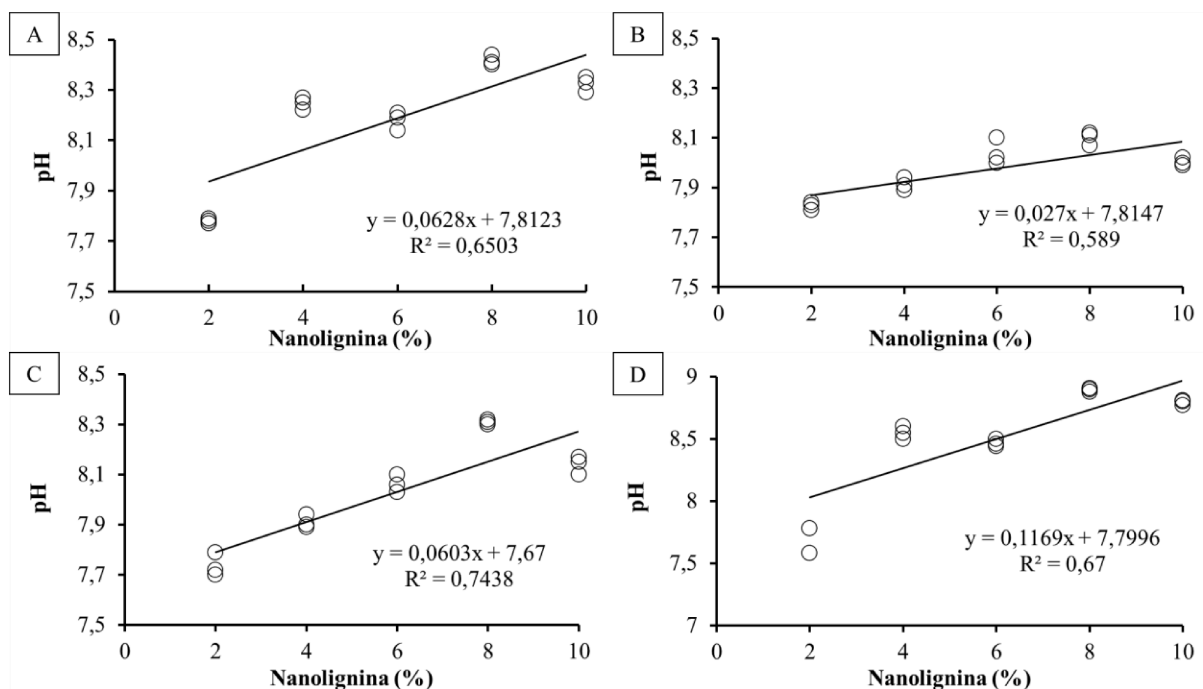
Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Avaliando o efeito da adição das nanoligninas na síntese adesiva em relação ao pH do adesivo, nota-se que apenas algumas formulações tiveram seus valores significativamente maiores que a testemunha, que teve valor médio de 7,92. Vale salientar que apesar do caráter ácido das nanoligninas ($\text{pH} = 3,2$), essas não ocasionaram redução nos valores de pH, pois foi realizado o ajuste do pH da síntese para 8 na última etapa de produção do adesivo, conforme metodologia proposta por Ferreira (2017), de modo, a evitar a formação de fase ou pré-cura dos adesivos.

Verificou-se uma tendência de aumento do pH dos adesivos com aumento do percentual de nanolignina (Figura 3). Isso se deve, provavelmente, a razão molar utilizada na síntese dos adesivos com nanoligninas em substituição à massa de ureia, pois utilizou-se a mesma em função de não se ter a massa molar e a polidispersidade das nanoligninas utilizadas no trabalho. Pois, na última etapa da síntese, é adicionada mais ureia, afim de reagir com o formaldeído livre ainda existente, formando novas metiloluréias (REIS, 2018). Possivelmente, houve maior interação e reação das nanoligninas com o formaldeído livre, com aumento da porcentagem destas, fazendo com que, ao se adicionar a última carga de ureia, tivesse um excesso da mesma ao final da síntese, aumentando assim, o pH das formulações adesivas, visto que o pH da ureia situa-se entre 8-9. O mesmo resultado também observado por Luckman et al. (2021) e Ferreira (2017) que notaram essa tendência de aumento do pH ao adicionar lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído.

Figura 3 – Valores médios de pH dos adesivos em função da adição de nanolignina A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



Fonte: O Autor.

Observa-se que apenas os adesivos contendo 8 e 10% de nanoligninas de eucalipto, produzidas com 10 passes no moinho, tiveram valores de pH acima do valor médio do adesivo testemunha. Valores diferentes dessa faixa ideal de pH (7,5-8,5) podem ocasionar alterações nas demais propriedades dos adesivos, principalmente no que diz respeito à viscosidade, uma vez que o meio ácido atua como acelerador da cura da ureia-formaldeído, resultando na formação da rede tridimensional do polímero, podendo até inviabilizar a aplicação do adesivo pelo aumento excessivo da viscosidade (ARTNER, 2020).

Para viscosidade, a análise de variância indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação. Na Tabela 4 estão representados os valores médios de viscosidade dos adesivos em função dos tratamentos.

Tabela 4 – Valores médios de viscosidade dos adesivos em função dos tratamentos

Tipo de Nanolignina	Passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina					Média
		2	4	6	8	10	
		Viscosidade (cP)					
Eucalipto	5	375 aA ^(n.s)	475 aA*	525 aA*	750 aA*	1000 aA*	625
	10	350 aA ^(n.s)	450 aA	500 aA*	700 aB*	950 bB*	600
Média		362,5	462,5	512	725	975	612,5
Pinus	5	225 bA*	350 bA ^(n.s)	500 bA*	625 bA*	800 bB*	500
	10	200 bA*	325 bA*	450 bB	550 bB*	900 bA*	500
Média		212,5	337,5	475	587,5	850	500

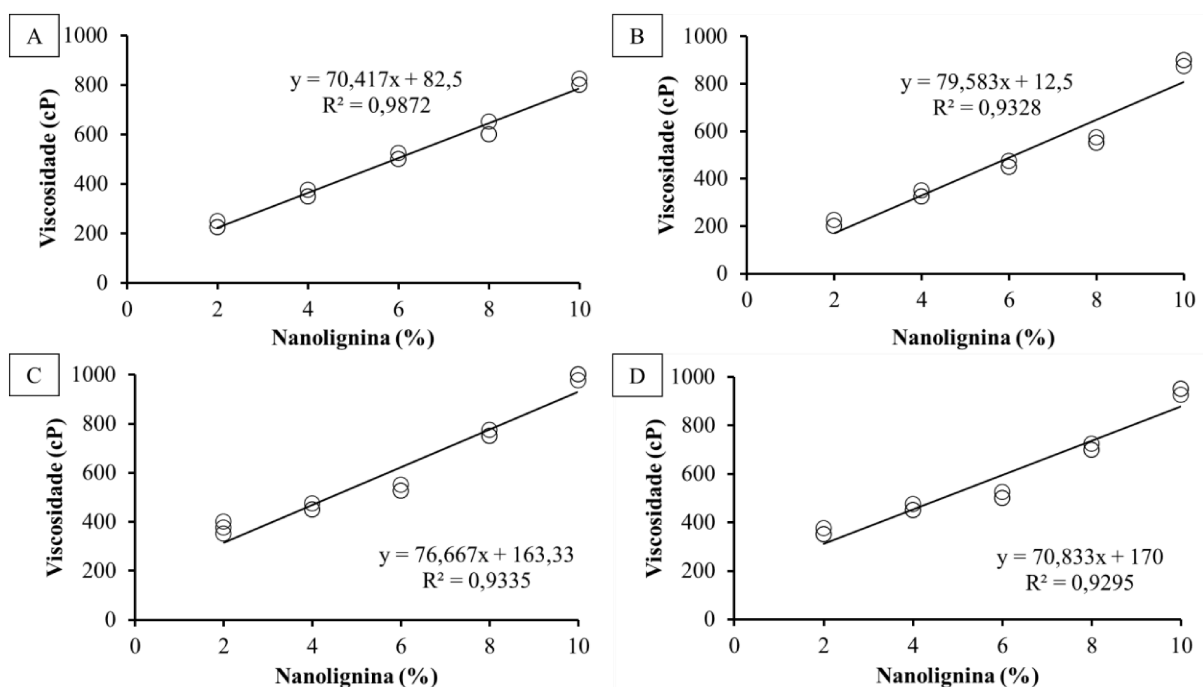
Testemunha = 400 cP*

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Nota-se que à medida que se aumentou a porcentagem de nanolignina adicionada às sínteses, os valores de viscosidade também aumentaram (Figura 4). Durante a síntese, a etapa ácida, tem forte influência sobre a viscosidade final do adesivo. É nessa fase que serão formadas ligações de metileno e metileno-éter entre as unidades de ureia resultando em moléculas poliméricas de ureia-formaldeído com médio a alto peso molecular, aumentando a viscosidade da formulação (MARQUES, 2014). Levando em consideração que o tempo dessa fase, foi o mesmo para todos, pode ser que as formulações com maiores porcentagens de nanolignina, tiveram maior grau de condensação, resultando assim em adesivos mais viscosos. Segundo Chen et al. (2019), as nanoligninas são excelentes agentes reticuladores na síntese adesiva.

Figura 4 – Valores médios de viscosidade dos adesivos de ureia-formaldeído modificados em função da adição das nanoligninas: A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



Fonte: O Autor.

Nota-se também que os valores de viscosidade das formulações contendo nanolignina de eucalipto foram maiores em comparação às formuladas com nanolignina de pinus. Segundo Bonfatti Júnior (2020), a lignina kraft de eucalipto sofre maior degradação química durante o processo kraft de polpação, devido à maior presença de ligações do tipo éter na madeira de folhosas (CHIANG; FUNAOKA, 1990), que são ligações mais susceptíveis à degradação, resultando em maior formação de hidroxilas, que por sua vez, apresentam potencial para realizar ligações de hidrogênio com outras substâncias (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2016). Sendo assim, pode ser as nanoligninas de eucalipto reagiram mais facilmente com os outros componentes da formulação adesiva, aumentando o grau de polimerização dos adesivos.

De acordo com Pizzi e Mittal (2018), os valores de viscosidade reportados para adesivos de ureia-formaldeído se encontram na faixa de 400 a 1000 cP. Nota-se que a maioria das formulações adesivas tiveram seus valores médios dentro dessa faixa, exceto os sintetizados com 2% de nanolignina, independente da espécie, e os formulados com 4% de nanolignina de pinus. Ressalta-se que a aplicação e espalhamento dos adesivos, contendo 10% de nanoligninas, independente da espécie, sobre a madeira foi difícil devido à alta viscosidade, o que pode ter afetado suas ações de movimento e mobilidade.

O teor de sólidos das formulações adesivas não foi afetado pelos tratamentos e também não diferiu da testemunha, tendo valor médio de 50,02%. Esse resultado era esperado, pois a quantidade de nanolignina kraft adicionada foi em substituição à massa total de ureia da síntese, com o propósito de manter o teor de sólido médio do adesivo testemunha, pois existe uma alta correlação entre teor de sólidos e viscosidade. Logo, maiores teores de sólidos implicariam em maiores viscosidades e consequentemente dificuldade de aplicação dos adesivos sobre os substratos.

A análise de variância para a propriedade gel-time indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação. Na Tabela 5 estão representados os valores médios de gel-time dos adesivos em função dos tratamentos.

Tabela 5 – Valores médios de gel-time dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina					Média
		2	4	6	8	10	
		Gel-time (s)					
Eucalipto	5	47 bA ^(n.s)	44 aA ^(n.s)	35 bA*	29 bA*	21 aA*	35,2
	10	44 bA ^(n.s)	43 aA ^(n.s)	37 bA*	30 bA*	25 aA*	35,8
Média		45,5	43,5	36	29,5	23	35,5
Pinus	5	54 aA*	48 aA ^(n.s)	43 aA ^(n.s)	34 aA*	24 aB*	40,6
	10	53 aA*	45 aA ^(n.s)	44 aA ^(n.s)	36 aA*	29 aA*	41,4
Média		53,5	46,5	43,5	35	26,5	41

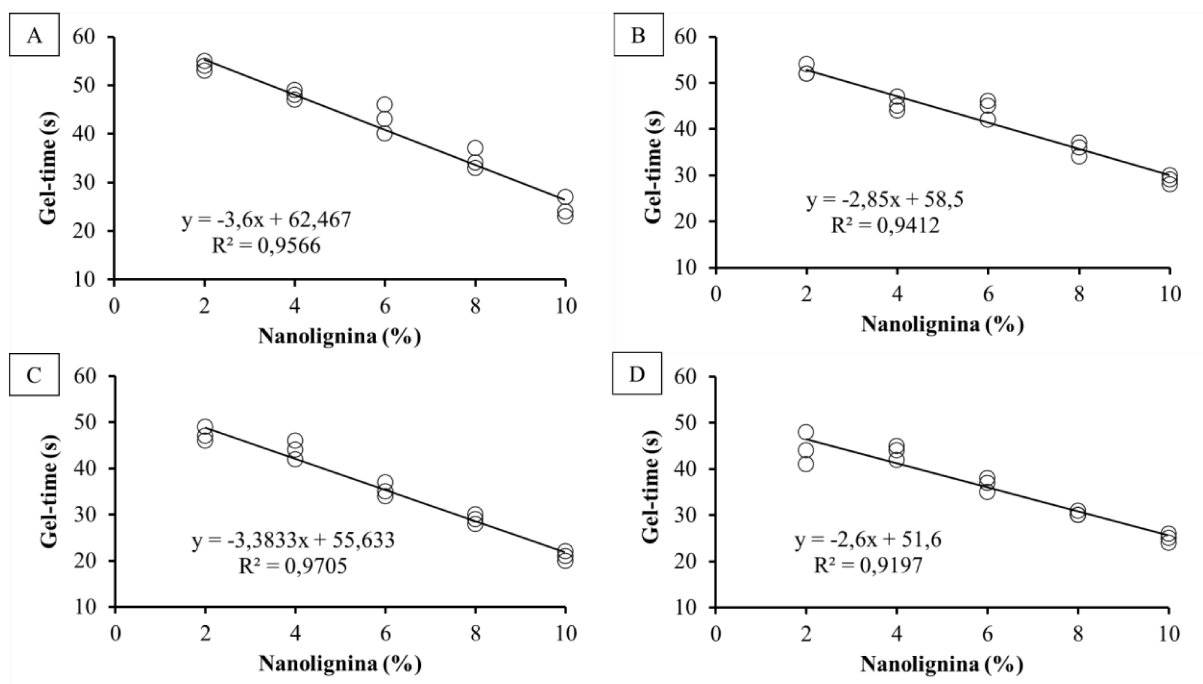
Testemunha = 44 s

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma percentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma percentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Nota-se que, em geral, a adição de nanolignina kraft às sínteses, reduziu os valores de gel-time em relação ao adesivo testemunha (Figura 5), em até 52%, exceto para os tratamentos contendo 2% de nanolignina de pinus. Observa-se que o tempo de gelatinização dos adesivos foi inversamente proporcional aos valores de viscosidade. Isso se deve ao fato de que, quanto maior a viscosidade, maior é grau de polimerização do adesivo e menor é o tempo necessário para que a sua completa polimerização ocorra (REIS, 2018).

Figura 5 – Valores médios de gel-time dos adesivos de ureia-formaldeído modificados, em relação à quantidade de nanolignina adicionada para cada tipo de nanolignina e número de passes pelo moinho: A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



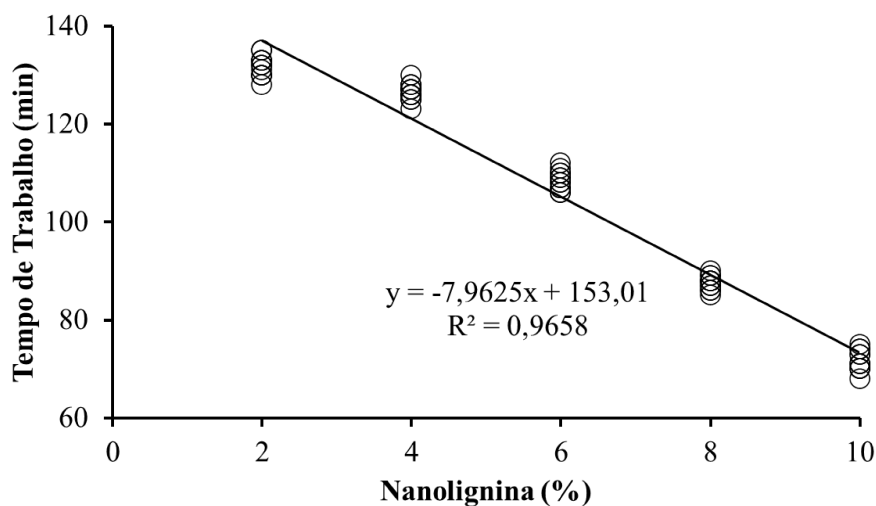
Fonte: O Autor.

É importante determinar o gel-time dos adesivos, uma vez que o mesmo tem influência direta no tempo de prensagem e consequentemente no gasto de energia e produtividade das fábricas.

Para o tempo de trabalho dos adesivos a análise de variância indicou efeito não significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo observado apenas efeito isolado da porcentagem de nanolignina, de acordo com o teste F.

O tempo de trabalho se refere ao tempo de vida útil do adesivo, após sua preparação, até a fase de gel, quando atinge a máxima viscosidade, relacionando-se assim com viabilidade de se trabalhar com o mesmo (FERREIRA, 2017). Nota-se que à medida que aumenta a porcentagem de nanolignina, nas formulações adesivas, ocorre uma redução do tempo de trabalho (Figura 6). Esse comportamento está relacionado com a velocidade das reações de polimerização. Uma vez que o adesivo ureia-formaldeído cura em meio ácido, e as nanoligninas utilizadas têm pH igual à 3,2 e ainda possui peso molecular maior que a ureia (Chen et al., 2019), resultou-se, então, no aumento da massa molecular e da viscosidade dos adesivos.

Figura 6 – Valores médios do tempo de trabalho dos adesivos em função do percentual de nanolignina



Testemunha = 138 minutos*

Fonte: O Autor.

Para a propriedade de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira colada, na condição seca, a análise de variância indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação (TABELA 6).

Tabela 6 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, condição seca, dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina					Média
		2	4	6	8	10	
		Resistência (MPa)					
Eucalipto	5	3,62 aA ^(n.s)	4,1 aA*	3,41 bA*	2,86 bA*	1,94 bA*	3,16
	10	3,59 aA ^(n.s)	4,05 aA*	3,30 bA*	2,72 bB*	2,03 bA*	3,15
Média		3,61	4,07	3,35	2,79	1,98	3,15
Pinus	5	3,68 aA ^(n.s)	3,86 bA ^(n.s)	3,98 aA*	3,15 aB*	2,51 aB*	3,45
	10	3,59 aA ^(n.s)	3,71 bB ^(n.s)	4,00 aA*	3,38 aA*	2,66 aA*	3,47
Média		3,67	3,79	4,02	3,27	2,58	3,46

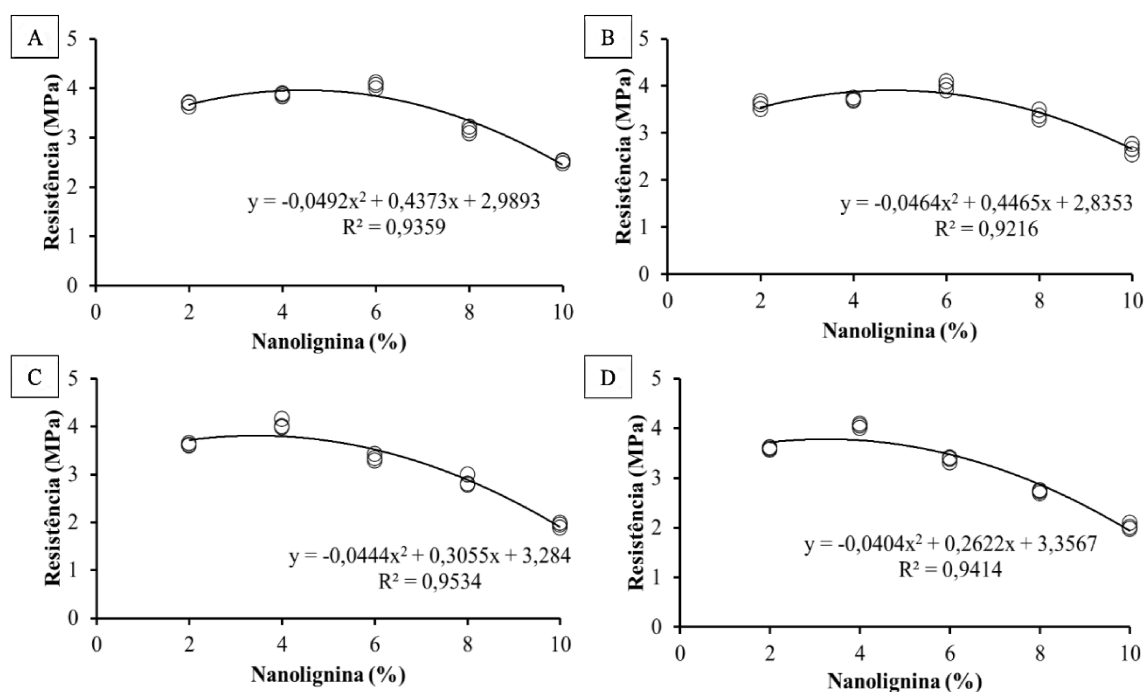
Testemunha = 3,72 MPa*

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

Fonte: O Autor.

Os valores médios de resistência ao cisalhamento dos adesivos formulados com 4% de nanolignina de eucalipto e 6% de nanolignina de Pinus, independentemente do número de passagem no moinho, foram significativamente superior a testemunha. A resistência ao cisalhamento na linha de cola dessas formulações adesivas aumentou, em média, 10% em relação a testemunha (Figura 7). Os valores médios de resistência ao cisalhamento dos adesivos sintetizados com 2% de nanolignina para ambas as espécies e ambas as passagens e 4% de nanolignina de pinus para ambas as passagens, não diferiram da testemunha. A resistência média ao cisalhamento das juntas de madeira coladas foi menor que a obtida para a madeira solida (6,91 MPa), utilizada para a confecção das mesmas.

Figura 7 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, condição seca, dos adesivos de ureia-formaldeído modificados. A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes



Fonte: O Autor.

Nota-se que as adições de 8 e 10% de nanolignina ocasionaram reduções significativas na resistência ao cisalhamento em relação a testemunha. Segundo Chen et al. (2019), a adição de nanolignina, na síntese adesiva, aumenta a resistência ao cisalhamento, pois a nanolignina atua como um excelente agente de reticulação no processo de condensação. No entanto, os autores ressaltam a importância de se considerar a quantidade adicionada, pois a nanolignina é menos reativa que a ureia, logo o excesso de nanolignina pode diminuir a reticulação, resultando

em menores quantidades de ligações cruzadas, tendo apenas efeito de enchimento, ou seja, carga, diminuindo a resistência ao cisalhamento.

Para a propriedade de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira colada, na condição úmida, a análise de variância indicou efeito significativo da interação tripla entre o tipo de nanolignina (pinus e eucalipto), suas porcentagens adicionadas ao adesivo e o número de passes pelo moinho, sendo necessário realizar o desdobramento dessa interação (TABELA 7).

Tabela 7 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, condição úmida, dos adesivos de ureia-formaldeído modificados

Tipo de Nanolignina	Passes pelo moinho	Porcentagem de Nanolignina					Média
		2	4	6	8	10	
		Resistência (MPa)					
Eucalipto	5	3,21 bA*	3,33 bA*	3,28 aA*	2,18 bB*	1,63 aA*	2,72
	10	2,84 aB ^(n.s)	3,22 bA*	3,27 aA*	3,08 aA*	1,61 bA*	2,81
Média		3,03	3,28	3,27	2,63	1,62	2,77
Pinus	5	2,34 bA*	2,89 aA ^(n.s)	3,39 aA*	2,51 aA*	1,56 aA*	2,54
	10	2,38 bA*	2,83 bA ^(n.s)	3,35 aA*	2,38 bA*	1,50 aA*	2,49
Média		2,36	2,86	3,37	2,45	1,53	2,51

Testemunha = 2,99 MPa*

Mesmas letras minúsculas entre as médias dos tipos de nanolignina, para uma mesma porcentagem de nanolignina e mesmo número de passes pelo moinho; e mesmas letras maiúsculas entre as médias dos números de passes pelo moinho, para um mesmo tipo de nanolignina e mesma porcentagem de nanolignina, não diferem entre si pelo teste Tukey ($p > 0,05$). (*) Representa diferença significativa e (n.s) diferença não significativa em relação à testemunha, pelo teste Dunnett ($p = 0,05$).

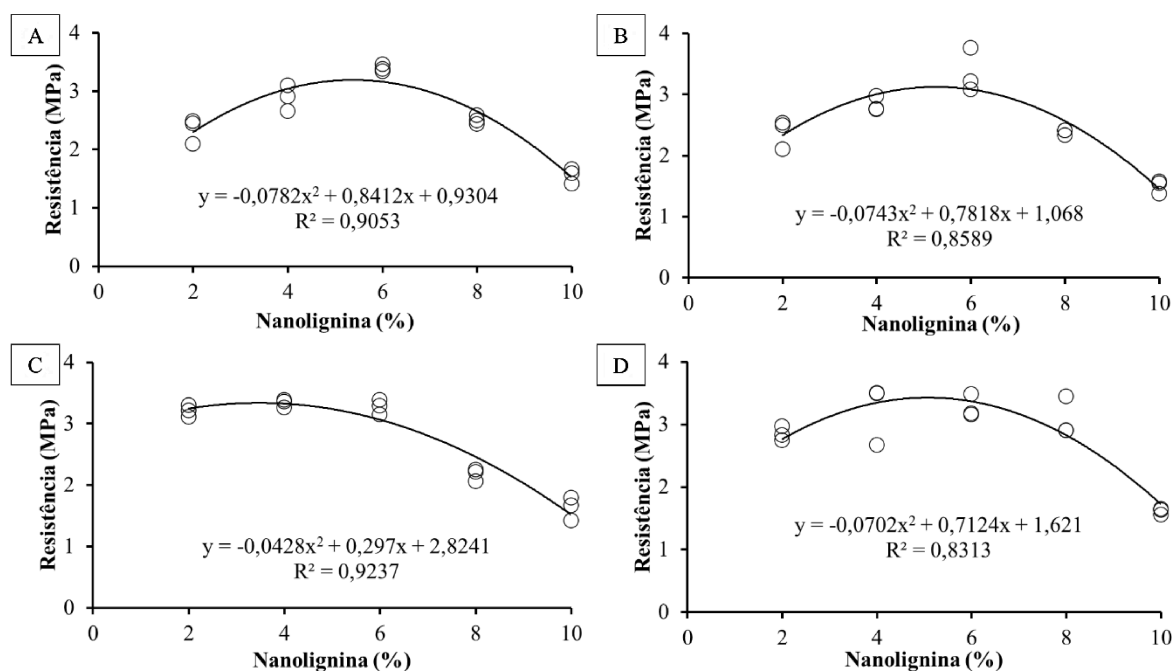
Fonte: O Autor.

Os adesivos sintetizados com 4 e 6% de nanolignina de eucalipto, em ambas passagens, e 6% de nanolignina de pinus, em ambas as passagens, tiveram resistência ao cisalhamento, na condição úmida, maiores que os observados para a testemunha (2,99 MPa) (Figura 8).

Em média, a resistência ao cisalhamento desses adesivos foram 13% maiores em relação a testemunha. Provavelmente, as nanoligninas atuaram com bloqueadores dos grupos terminais do adesivo ureia-formaldeído, impedindo a hidrólise dos grupos hidroximetil, uma vez que esses grupos se dissociam na presença de água ou condições de alta umidade relativa (FLEISCHER; MARUTZKY, 2000), aumentando a resistência ao cisalhamento, na condição úmida.

Porém, de modo geral, a resistência ao cisalhamento, condição úmida, foram menores que os obtidos na condição seca, evidenciando a necessidade de novas pesquisas e estudos para melhorar a resistência desses adesivos à umidade, principalmente no que tange a razão molar.

Figura 8 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, condição úmida, dos adesivos de ureia-formaldeído modificados A) Nanolignina de Pinus - 5 Passes; B) Nanolignina Pinus - 10 Passes; C) Nanolignina Eucalipto - 5 Passes; D) Nanolignina Eucalipto - 10 Passes

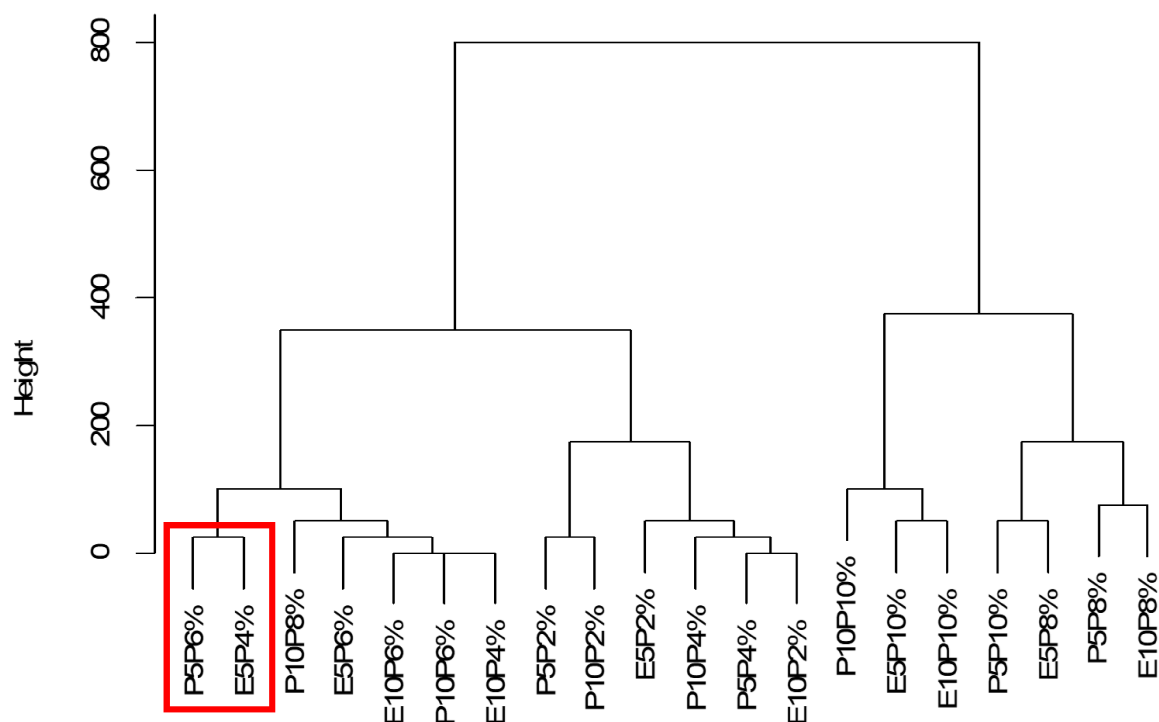


Fonte: O Autor.

Nota-se que acima de 6% de adição de nanolignina à síntese adesiva, ocorre uma redução significativa da resistência ao cisalhamento, em ambas condições. Isso se deve, provavelmente, ao aumento da viscosidade desses adesivos que, por sua vez, podem ter afetado as ações de movimento e mobilidade do adesivo, pela sua menor fluidez, resultando em uma menor penetração do adesivo na estrutura capilar da madeira, formado uma linha de cola mais espessa e menos resistente (BIANCHE, 2014).

4.2. Análise de FTIR e quantificação da emissão de formaldeído dos adesivos

A análise de FTIR e a quantificação da emissão de formaldeído foram feitas apenas nos adesivos que tiveram os melhores desempenhos quanto a resistência ao cisalhamento e valores de viscosidade, igual ou menor que 400 cP, selecionados a partir da análise de agrupamento (Figura 9).

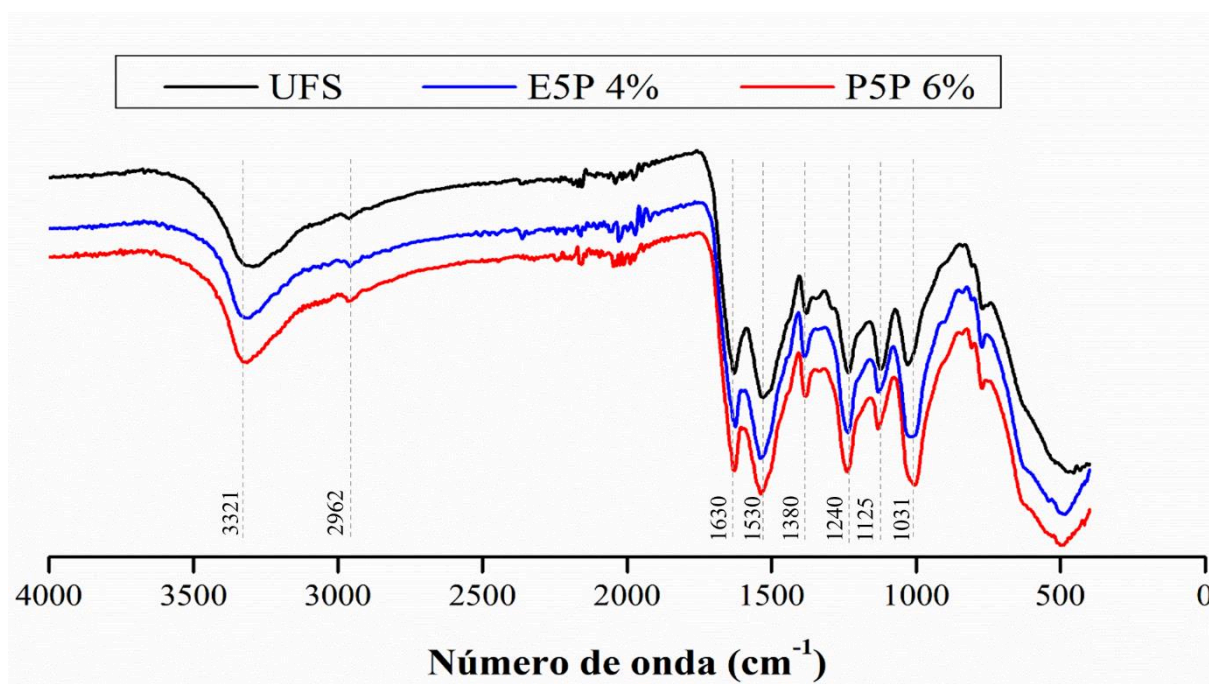
Figura 9 – Dendrograma de agrupamento pela análise de Cluster

P5P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 5 passes pelo moinho; P10P – adesivos contendo nanolignina de pinus com 10 passes pelo moinho; E5P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 5 passes pelo moinho; E10P – adesivos contendo nanolignina de eucalipto com 10 passes pelo moinho, contendo 2, 4, 6, 8 e 10% de nanolignina

Fonte: O Autor.

A similaridade entre os tratamentos está associada à distância entre eles, ou seja, quanto mais próximos entre si no dendrograma, maior será a similaridade. Logo, foram selecionados os tratamentos contendo 4% de nanolignina de eucalipto, e 6% de nanolignina de pinus, ambos com 5 passes pelo moinho.

As formulações adesivas selecionadas foram analisadas por meio da espectroscopia de infravermelho (FTIR) visando observar possíveis mudanças químicas em suas composições em função das adições de nanolignina (Figura 10).

FIGURA 10. Espectros de FTIR das ligninas e nanoligninas de pinus (A) e eucalipto (B)

UFS– adesivo ureia-formaldeído sintetizado; P5P 6% – adesivos contendo 6% de nanolignina de pinus com 5 passes pelo moinho; E5P – adesivos contendo 4% de nanolignina de eucalipto com 5 passes pelo moinho.

Fonte: O Autor.

O pico na região de 3321 cm^{-1} está relacionado aos estiramentos, N-H de amins primárias alifáticas e O-H de álcool. (AZEEM ARSHAD et al., 2017; ROUMELI et al., 2012). Em 2962 cm^{-1} uma pequena banda é atribuída ao estiramento simétrico C-H de éter alifático, CH_2OH e N-CH_2 .

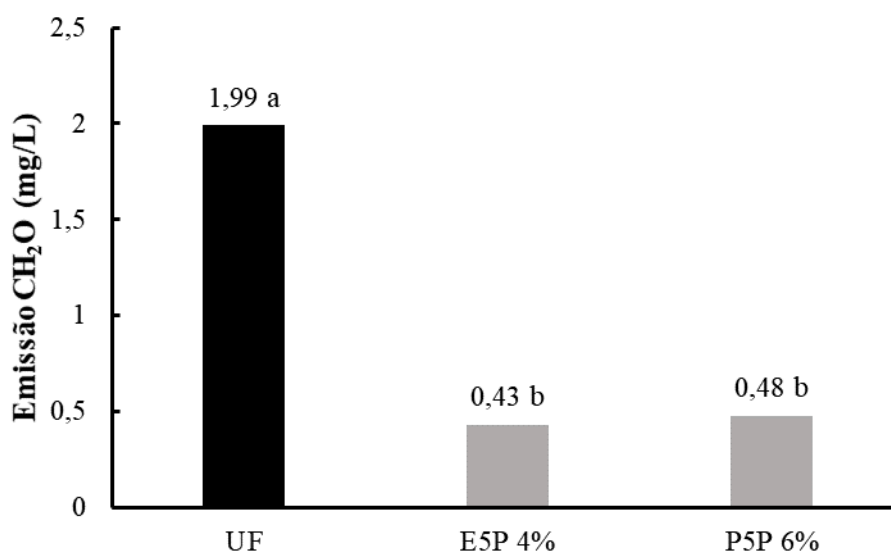
O pico localizado à 1630 cm^{-1} está associado ao estiramento da ligação C=O de amida primária. Os espectros, em geral, são muito parecidos entre si, porém, nota-se uma maior intensidade de banda em 1530 cm^{-1} , nos adesivos modificados com nanolignina, em relação ao adesivo testemunha, uma vez que este pico está relacionado ao estiramento C-N de amidas secundárias e estiramento de ligações C=C aromático (FERREIRA, 2017), evidenciando assim, a presença das nanoligninas.

O pico em 1380 cm^{-1} , corresponde à deformação angular de CH_2 e CH_3 . Nota-se, nos espectros dos adesivos contendo nanolignina em relação ao adesivo testemunha, um aumento da intensidade das bandas localizadas em 1240 e 1031 cm^{-1} que correspondem, respectivamente ao estiramento C-N e deformação angular de NH_2 , e estiramento de ligações C-N ou N-C-N de ligações metilênicas, enquanto que houve uma ligeira diminuição da banda 1125 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento C-O de éter alifático (ZHANG et al., 2013).

Segundo Zorba et al. (2008), a partir de 180°C, temperatura essa utilizada nesse presente trabalho para polimerizaram dos adesivos, inicia-se a degradação das ligações metileno-éter dos adesivos ureia-formaldeído, estendendo-se até temperaturas próximas de 230°C. Sendo assim, as alterações de intensidade nas bandas 1240 e 1031 cm^{-1} , podem estar relacionadas à reação das nanoligninas com as hidroximetilureias formadas e também a possíveis ligações com os grupos terminais após a reação de polimerização, atuando como bloqueadores, contribuindo para reduzir ou impedir a hidrólise da ureia com o formaldeído.

Somando a isso, observa-se na Figura 11, que representa a emissão de formaldeído pelos adesivos, uma diminuição da emissão de formaldeído, corroborando com os resultados obtidos na análise de FTIR.

FIGURA 11. Valores médios da emissão de formaldeído pelos adesivos.



UF– adesivo ureia-formaldeído (testemunha); P5P 6% – adesivos contendo 6% de nanolignina de pinus com 5 passes pelo moinho; E5P – adesivos contendo 4% de nanolignina de eucalipto com 5 passes pelo moinho.

Fonte: O Autor.

Para o adesivo de ureia-formaldeído testemunha, a emissão de formaldeído foi de 1,99 mg/L, enquanto que para os adesivos E5P 4% e P5P 6% a emissão foi de 0,43 e 0,48 mg/L, respectivamente, tendo uma redução média de, aproximadamente, 75% das emissões, ambos enquadrando na classe E0 pela norma chinesa GB 18580 (2001), caracterizado por ser a classe de menor emissão de formaldeído, e na classe F*** pela norma japonesa JAS 233 (2003), que requerem emissão $\leq 0,5$ mg/L pelo método do dessecador.

Chen et. al. (2019) pesquisando adição de nanopartículas de lignina na síntese de fenol-formaldeído, também, observaram que os adesivos tiveram emissões de formaldeído menores

que os obtidos para o adesivo testemunha, e menor do que o valor estipulado para a classe E0 da norma chinesa GB 18580 (2001).

As reduções das emissões de formaldeído alcançadas no presente estudo, para os adesivos produzidos com nanolignina, provavelmente se deve a menor higroscopicidade das nanoligninas em relação a ureia, reduzindo a hidrólise das ligações existentes nos adesivos e a maior quantidade de ligações cruzadas formada entre as cadeias destes (ARTNER, 2020), de modo, a promover menor liberação da molécula de formaldeído durante a formação da rede tridimensional, além de aumentar a resistência mecânica ao cisalhamento das juntas coladas, conforme pode ser verificado nos resultados.

5. CONCLUSÕES

- Em geral, com relação às propriedades adesivas, as adições de nanolignina kraft de pinus e eucalipto na síntese do adesivo ureia-formaldeído promoveram o aumento dos valores de pH e da viscosidade e a diminuição do gel-time e tempo de trabalho.
- Os adesivos contendo 4% de nanolignina de eucalipto e 6% de nanolignina de pinus, com 5 passes pelo moinho (E5P 4%, e P5P 6%), tiveram resistência ao cisalhamento nas condições seca e úmida em média, 13% superior a testemunha.
- Houve interação das nanoligninas com as hidroximetilureias formadas, evidenciado nos espectros obtidos nas análises de FTIR dos adesivos E5P 4% e P5P 6%, devido ao aumento da intensidade ligações do tipo C-N, C-N-C e NH₂ de ligações metileno-éter e ligeira diminuição da intensidade de ligações C-O de éter alifático.
- A adição de nanoligninas nas formulações adesivas E5P 4% e P5P 6%, reduziu em até 75% as emissões de formaldeído das formulações.
- Os tratamentos que tiveram melhores performances foram aqueles contendo 4% de nanolignina de eucalipto e 6% de nanolignina de pinus, ambas com 5 passes pelo moinho.

Modificações químicas na estrutura das nanoligninas devem ser pesquisadas, visando aumentar o grau de interação destas com os elementos ureia e formaldeído, durante a síntese, possibilitando um maior grau de substituição da ureia pela nanolignina, que é um recurso renovável, resultando em um polímero mais sustentável, do ponto de vista ambiental, e com melhores propriedades adesivas.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension loading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM. E70-07**: Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5582-14**: standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator. West Conshohocken, 2014.

ARTNER, M. A. **Incorporação de celulose microfibrilada durante a síntese de adesivo ureia-formaldeído**. 2020. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 12466- 1**: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

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

BONFATTI JUNIOR, E. A. **Qualidade da lignina Kraft em função do agente protonador**. 2020. Tese (Doutorado em ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2020.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de Eucalyptus grandis w. hill ex maiden e Anadenanthera peregrina speg., nas propriedades dos adesivos**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

CHEN, Y.; GONG, X.; YANG, G.; LI, Q.; ZHOU, N. Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 29255-29262, 2019.

CHIANG, V. L.; FUNAOKA, M. The difference between guaiacyl and guaiacylsyringyl lignins in their responses to kraft delignification. **Holzforschung**, v. 44, n. 4, p. 309-313, 1990.

CHINESE STANDARD. **GB 18580-2001**. Indoor decorating and refurbishing materials – limit of formaldehyde emission of wood based panels and finishing products. Beijing: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, 2001.

CHINESE STANDARD. **GB/T 9846**. In Plywood for general use, Standardization Administration of China: Beijing, China, 2015.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FLEISCHER, O.; MARUTZKY, R. Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 58, n. 5, p. 295-300, 2000

JAPANESE STANDARD. **JAS 233**. Japanese Agricultural Standard for Plywood – MAFF Notification N° 233, 2003.

KIM, D.; CHEON, J.; KIM, J.; HWANG, D.; HONG, I.; KWON, O. H.; CHO, D. Extraction and characterization of lignin from black liquor and preparation of biomass-based activated carbon there-from. **Carbon letters**, v. 22, p. 81-88, 2017

LUCKMAN, S. S.; CUNHA, A. B.; RIOS, P. D.; ZANATTA, P. Influência da incorporação de Lignina *Kraft* à resina ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais. **Scientia Forestalis**, v. 49, p. 131, 2021.

MELRO, E. A. L.; ANTUNES, F. E.; MEDRONHO, B. A brief overview on lignin dissolution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 578-584, 2018.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Third edition. CRC press, 658p, 2018.

REIS, M. F. C. **Efeito da adição de nanoargilas organofilizadas nas propriedades e na resistência da linha de cola do adesivo ureia-formaldeído**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2018.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. Gulf professional publishing, 1993.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. **Organic Chemistry**. 12. ed. Hoboken: Wiley, 2016.

VITAL, B. R.; MACIEL, A. S.; DELLA LUCIA, R. M. Quality of wood joints glued with wood veneers from three trunk regions of *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* and *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, v. 30, n. 4, p. 637-644, 2006.

WANG, Q. Q.; ZHU, J. Y.; GLEISNER, R.; KUSTER, T. A.; BAXA, U.; MCNEIL, S. E. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1631-1643, 2012.

YANG, W.; RALLINI, M.; NATALI, M.; KENNY, J.; MA, P.; DONG, W.; TORRE, L.; PUGLIA, D. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: a comparative study. **Materials & Design**, v. 161, p. 55-63, 2019.

ZHANG, J.; WANG, X.; ZHANG, S.; GAO, Q.; LI, J. Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea-formaldehyde resin. **BioResources**, v. 8, n. 4, p. 5500-5514, 2013.

ZHAO, W.; SIMMONS, B.; SINGH, S.; RAGAUSKAS, A.; CHENG, G. From lignin association to nano-/micro-particle preparation: extracting higher value of lignin. **Green Chemistry**, v. 18, n. 21, p. 5693-5700, 2016.

ZORBA, T.; PAPADOPOULOU, E.; HATJIISSAAK, A.; PARASKEVOPOULOS, K.; CHRISSAFIS, K. Urea-formaldehyde resins characterized by thermal analysis and FTIR method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 29-33, 2008.