

ÊMILLY WAKIM DE ALMEIDA

**BIORREFINARIA DE LIGNINA KRAFT MODIFICADA TERMICAMENTE E
FRACIONADA PARA REDUÇÃO DE EMISSÃO DE FORMALDEÍDO EM
ADESIVO A BASE DE UREIA**

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

Orientador: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

Coorientadora: Iara Fontes Demuner

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2024**

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

T

A447b
2024
Almeida, Êmilly Wakim de, 1998-
Biorrefinaria de lignina kraft modificada termicamente e fracionada para redução de emissão de formaldeído em adesivo a base de ureia / Êmilly Wakim de Almeida. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (100 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.462>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Lignina. 2. Desmetilação. 3. Extração por solventes. 4. Cisalhamento - Resistência. 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.

GFDC adapt. CDD 22. ed. 634.981311


ÊMILLY WAKIM DE ALMEIDA

**BIORREFINARIA DE LIGNINA KRAFT MODIFICADA TERMICAMENTE E
FRACIONADA PARA REDUÇÃO DE EMISSÃO DE FORMALDEÍDO EM
ADESIVO A BASE DE UREIA**


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

APROVADA: 28 de fevereiro de 2024.

Assentimento:

Documento assinado digitalmente
 **ÊMILLY WAKIM DE ALMEIDA**
Data: 05/08/2024 08:30:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Êmilly Wakim de Almeida
Autora

Documento assinado digitalmente
 **ANGÉLICA DE CASSIA OLIVEIRA CARNEIRO**
Data: 05/08/2024 11:48:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
Orientadora

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho.

À minha família. Minha mãe Janice e meu irmão Wellington por serem a base para que eu possa alcançar meus sonhos. Meus tios Ademir e Gislene, pelo incentivo. Aos meus avós Francisco (*in memoriam*) e Maria da Conceição, pelo exemplo de força e determinação. A Linda por trazer mais alegria a minha vida.

À Welliton, por todo companheirismo e apoio.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, pela oportunidade e apoio.

À minha orientadora, professora Angélica de Cassia Oliveira Carneiro, e a minha coorientadora Iara Fontes Demuner, pelo auxílio em todas as etapas deste trabalho. Agradeço os ensinamentos e confiança durante todos esses anos.

À Ana Márcia, Solange e Paula, pelas contribuições para melhoria do trabalho.

Aos amigos e funcionários dos Laboratórios de Painéis e Energia da Madeira, Propriedades da Madeira e Celulose e Papel, que contribuíram para realização e o sucesso deste trabalho.

Às estagiárias Gabriela, Nicolle e Thaynara que fizeram parte deste projeto, por todo auxílio, incentivo e amizade.

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 estudos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

RESUMO

ALMEIDA, Êmilly Wakim, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2024. **Biorrefinaria de lignina kraft modificada termicamente e fracionada para redução de emissão de formaldeído dos adesivos a base de ureia.** Orientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Coorientadora: Iara Fontes Demuner.

O adesivo ureia-formaldeído é amplamente empregado na indústria de painéis reconstituídos de madeira devido à sua versatilidade e custo acessível. No entanto, suas principais desvantagens são a baixa resistência a umidade, que compromete sua resistência, e a emissão de formaldeído, uma substância cancerígena. Várias pesquisas são desenvolvidas para melhorar estes aspectos, com destaque para a adição de lignina na síntese do adesivo. O desafio para a utilização da lignina está relacionado à sua estrutura química complexa e com baixa reatividade, sendo necessário a realização de modificações químicas para melhorar seu desempenho para a aplicação na síntese adesiva. O objetivo deste estudo foi avaliar a adição de lignina kraft modificada termicamente e fracionada com solvente orgânico na síntese do adesivo de ureia-formaldeído. A dissertação está estruturada em três capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre adesivo ureia-formaldeído, emissão de formaldeído e modificações da lignina para a aumentar a sua reatividade e homogeneidade, com foco na aplicação em adesivos. No capítulo 2, foi realizado o tratamento térmico do licor negro e posteriormente a precipitação da lignina kraft para ser utilizada na síntese adesiva. Foram produzidas formulações adesivas com diferentes porcentagens (0,5; 1,0 e 2,0%) de substituição de ureia pela lignina. Os adesivos foram caracterizados e a emissão de formaldeído foi quantificada. No capítulo 3, foi realizado o fracionamento com metanol da lignina kraft extraída do licor negro tratado termicamente. Foram sintetizados adesivos a base de ureia com diferentes porcentagens de substituição da ureia pela lignina fracionada (0,5; 1,0 e 2,0%), em duas etapas diferentes da síntese (inicial ou final). Por fim, avaliou-se as propriedades reológicas, mecânicas e a emissão de formaldeído dos adesivos produzidos. Dentre os resultados obtidos, o tratamento térmico do licor negro promoveu a desmetilação/desmetoxilação da lignina, caracterizando-a com grupos funcionais mais reativos. Os adesivos produzidos com essa lignina, tiveram incremento da viscosidade e redução do tempo de trabalho e armazenamento. A resistência ao cisalhamento dos adesivos formulados com 0,5% de lignina proveniente do licor negro tratado termicamente foi até 27% superior a testemunha e teve redução de até 97% na emissão de formaldeído. O fracionamento da lignina resultou em uma lignina com frações de massa molecular mais

homogênea e menor teor de cinzas. As formulações adesivas produzidas com a lignina fracionada tiveram redução da viscosidade e do tempo de trabalho e aumento no tempo de armazenamento. A resistência ao cisalhamento dos adesivos com a lignina fracionada foi superior ao adesivo de ureia-formaldeído, com incremento de desempenho de até 41%, sendo os produzidos com a adição de lignina no início da reação de síntese os melhores resultados. A emissão de formaldeído foi reduzida em torno de até 88% para os adesivos com a lignina fracionada, para ambas as etapas de substituição. A utilização da lignina modificada quimicamente através do tratamento térmico do licor negro e do fracionamento na síntese adesiva, promoveu melhorias nas propriedades de resistência ao cisalhamento e redução da emissão de formaldeído livre, sendo uma alternativa para melhoria dos adesivos a base de ureia.

Palavras-chave: Desmetilação; Desmetoxilação; Fracionamento com solvente; Resistência mecânica.

ABSTRACT

ALMEIDA, Êmilly Wakim, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2024. **Biorefinery of thermally modified and fractionated kraft lignin for reducing formaldehyde emissions from urea-based adhesives.** Adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro. Co-adviser: Iara Fontes Demuner.

Urea-formaldehyde adhesive is widely used in the reconstituted wood panel industry due to its versatility and affordable cost. However, its main disadvantages are its low resistance to moisture, which compromises its strength, and the emission of formaldehyde, a carcinogenic substance. Several studies are being carried out to improve these aspects, with emphasis on the addition of lignin in the synthesis of the adhesive. The challenge for using lignin is related to its complex chemical structure and low reactivity, requiring chemical modifications to improve its performance for application in adhesive synthesis. The objective of this study was to evaluate the addition of thermally modified and fractionated kraft lignin with an organic solvent in the synthesis of urea-formaldehyde adhesive. The dissertation is structured into three chapters. Chapter 1 presents a literature review on urea-formaldehyde adhesives, formaldehyde emissions and modifications of lignin to increase its reactivity and uniformity, with a focus on applications in adhesives. In Chapter 2, the black liquor was thermal treated and subsequently kraft lignin was precipitated to be used in adhesive synthesis. Adhesive formulations were produced with different percentages (0.5, 1.0 and 2.0%) of urea replacement by lignin. The adhesives were characterized and the formaldehyde emission was quantified. In Chapter 3, the kraft lignin extracted from the thermal treated black liquor was fractionated with methanol. Urea-based adhesives were synthesized with different percentages of urea substitution by fractionated lignin (0.5, 1.0 and 2.0%), in two different stages of the synthesis (beginning or end of the reaction). Finally, the rheological and mechanical properties and formaldehyde emission of the produced adhesives were evaluated. Among the results obtained, the thermal treatment of the black liquor promoted the demethylation/demethoxylation of lignin, characterizing it with more reactive functional groups. Adhesives produced with this lignin had increased viscosity and reduced working and storage time. The shear strength of adhesives formulated with 0.5% lignin from thermal treated black liquor was up to 27% higher than the control and there was a reduction of up to 97% in formaldehyde emissions. The fractionation of lignin resulted in lignin with more homogeneous molecular mass fractions and lower ash content. Adhesive formulations produced with fractionated lignin had reduced viscosity and

working time and increased storage time. The shear strength of adhesives with fractionated lignin was superior to that of urea-formaldehyde adhesive, with a performance increase of up to 41%, with those produced with the addition of lignin at the beginning of the synthesis reaction having the best results. Formaldehyde emission was reduced by up to 88% for adhesives with fractionated lignin, for both substitution steps. The use of chemically modified lignin through thermal treatment of black liquor and fractionation in adhesive synthesis promoted improvements in shear strength properties and reduced free formaldehyde emission, being an alternative for improving urea-based adhesives.

Keywords: Demethylation; Demethoxylation; Solvent fractionation; Mechanical strength.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	10
REFERÊNCIAS	13
CAPÍTULO I: LIGNINA KRAFT PARA SÍNTESE DE ADESIVOS PARA COLAGEM DE MADEIRA	16
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Ureia-formaldeído	19
2.2. Emissão de formaldeído	21
2.3. Lignina	24
2.4. Desmetilação e desmetoxilação da lignina	27
2.5. Fracionamento da lignina	29
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS	32
CAPÍTULO II: LIGNINA KRAFT TRATADA TERMICAMENTE PARA SÍNTESE DE ADESIVO A BASE DE UREIA COM BAIXA EMISSÃO DE FORMALDEÍDO	38
1. INTRODUÇÃO.....	40
2. OBJETIVOS.....	41
2.1. Objetivo geral.....	41
2.2. Objetivos específicos	41
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.1. Tratamento térmico do licor negro e extração da lignina kraft.....	41
3.2. Caracterização química da lignina	42
3.3. Síntese das formulações adesivas.....	43
3.4. Adesivo ureia-formaldeído.....	43
3.5. Adesivo lignina-ureia-formaldeído	44
3.6. Caracterização dos adesivos sintetizados.....	45
3.7. Produção das Juntas coladas de madeira.....	46
3.8. Teste de resistência mecânica ao cisalhamento	46
3.9. Determinação do teor de formaldeído emitido.....	46
3.10. Delineamento Experimental.....	48
4. RESULTADOS	49
4.1. Caracterização da lignina	49
4.2. Análise dos constituintes da lignina por Pi-CG/EM	50
4.3. Propriedades dos adesivos	52
4.4. Propriedades mecânicas das juntas coladas	55
4.5. Quantificação da emissão de formaldeído	58
5. CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS	62
CAPÍTULO III: LIGNINA MODIFICADA E FRACIONADA PARA SÍNTESE DE ADESIVO LIGNINA-UREIA-FORMALDEÍDO	66
1. INTRODUÇÃO.....	68
2. OBJETIVOS.....	69
2.1. Objetivo geral.....	69
2.2. Objetivos específicos	69
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	70
3.1. Fracionamento da lignina modificada termicamente com solvente orgânico.....	70
3.2. Caracterização química da lignina	71

3.3. Síntese das formulações adesivas.....	71
3.3.1. Adesivo ureia-formaldeído	71
3.3.2. Adesivo lignina-ureia-formaldeído.....	72
3.4. Caracterização dos adesivos sintetizados.....	74
3.5. Produção das juntas coladas.....	74
3.6. Teste de resistência mecânica ao cisalhamento	75
3.7. Determinação do teor de formaldeído.....	75
3.8. Delineamento Experimental.....	77
4. RESULTADOS	77
4.1. Caracterização da lignina fracionada	77
4.2. Análise dos constituintes da lignina por Pi-CG/EM	79
4.3. Propriedades dos adesivos	82
4.4. Propriedades mecânicas das juntas coladas	86
4.5. Quantificação da emissão de formaldeído	91
5. CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	94
CONCLUSÕES GERAIS	99
RECOMENDAÇÕES.....	100

INTRODUÇÃO GERAL

Devido à procura de materiais sustentáveis para substituição dos compostos derivados do petróleo, tem crescido as pesquisas sobre a utilização da lignina, como uma alternativa às matérias-primas fósseis. A ampla disponibilidade e a estrutura aromática, com alta relação carbono-oxigênio, são valiosas para aplicação em processos de biorrefinaria, para incorporação em diversos setores, como em adesivos para madeira (Culebras *et al.*, 2018; Liao *et al.*, 2020; Verma *et al.*, 2024).

Apesar das rotas de biorrefinarias existentes para conversão da lignina em produtos de maior valor agregado, como bioetanol e produtos químicos, aproximadamente apenas 2% da lignina gerada é utilizada para esta finalidade pelas indústrias de celulose (Aro e Fatehi, 2017; Wang *et al.*, 2023). Do ponto de vista industrial, a recuperação e valorização da lignina kraft para aplicações de alto valor agregado, além de apoiar a política de bioeconomia circular, também pode ser um avanço para um maior desenvolvimento de biorrefinarias em um futuro próximo (Diaz *et al.*, 2020; Österberg *et al.*, 2020).

Em adesivos para madeira, a lignina tem sido utilizada na produção de resinas, sendo adicionada para reagir com outros compostos durante o processo da síntese adesiva. Os principais estudos realizados com a utilização de lignina na síntese adesiva têm como objetivo substituir total ou parcialmente os compostos à base de petróleo na formulação da resina ou como reforço em polímeros, para reduzir a emissão de formaldeído dos adesivos e aumentar a resistência mecânica e a umidade (Hussin *et al.*, 2017; Gordobil *et al.*, 2019).

No entanto, apesar do elevado potencial de aplicação da lignina, sua valorização industrial é restringida devido à sua baixa reatividade, alta polidispersividade, alta impureza e ampla distribuição de massa molecular, que resultam em propriedades indesejáveis para as aplicações particulares (Pang *et al.*, 2021; Ponnuchamy *et al.*, 2021). Sendo assim, são estudadas técnicas para modificação química da lignina e obtenção de frações com propriedades específicas para adequar a lignina à aplicação de interesse.

Dentre os métodos de modificação química da lignina propostos para melhorar a reatividade da lignina, tem-se os métodos químicos, físicos e biológicos (Chen *et al.*, 2023). Os métodos químicos utilizam reagentes químicos para alterar a estrutura da lignina, conferindo à lignina grupos mais reativos (Lee *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016). Os métodos físicos usam ambientes de micro-ondas, hidrotérmicos e outros com alta temperatura e pressão para degradar a estrutura da lignina, reduzir seu peso molecular e expor grupos mais reativos (Li *et al.*, 2017;

Paysepar *et al.*, 2020). O método biológico utiliza microrganismos para decompor a lignina, remover os grupos metoxílicos originando grupos hidroxilas fenólicas amplamente acessíveis (Venkatesagowda, 2019).

A modificação química pelo método físico, com altas temperaturas, pode trazer algumas vantagens em relação aos métodos químicos e biológicos, por não ter a necessidade de adicionar reagentes químicos e possuir menor tempo de processo. Por exemplo, o tratamento térmico do licor negro é capaz de promover a desmetilação e a desmetoxilação da lignina, através do consumo de hidróxido de sódio (NaOH) presente no licor residual do processo kraft. Esta modificação físico-química, aumenta a quantidade de grupos hidroxila fenólicos livres reativos, imprescindível para elevar a reatividade da lignina com os outros compostos químicos da síntese adesiva e melhorar a qualidade final do adesivo produzido (Demuner *et al.*, 2021; FREITAS, 2019).

Por outro lado, o fracionamento é um método químico, porém simples e eficiente para reduzir a heterogeneidade da lignina, separando-a tanto por tamanho, quanto por grupos funcionais (Gigli e Crestini, 2020; Sadeghifar e Ragauskas, 2020; Oliveira, 2020). A heterogeneidade da estrutura química da lignina está relacionada as composições dos monômeros e suas ligações, e ao conteúdo dos grupos funcionais, o que afeta a massa molecular (Pang *et al.*, 2021). A massa molecular tem um impacto importante nas propriedades físico-químicas da lignina. Por isso, é viável subdividir a lignina com base na massa molecular para obter frações de lignina com características específicas para a aplicação de interesse (Huang *et al.*, 2017; Gigli e Crestini, 2020).

O fracionamento da lignina para aplicação em adesivos visa obter frações de lignina com propriedades melhoradas, como a redução da heterogeneidade da estrutura química, massa molecular e polidispersividade (Pang *et al.*, 2021). Dentre as técnicas de fracionamento temos a precipitação ácida, a separação por membranas e o fracionamento com solvente. O fracionamento com solvente é comumente utilizado devido às suas vantagens, incluindo eficiência de fracionamento, fácil operação e alta aplicabilidade a diferentes fontes/tipos de lignina (Gigli e Crestini, 2020; Sadeghifar e Ragauskas, 2022). Além disso, produz uma lignina com menor polidispersividade, maior solubilidade e quantidade de grupos funcionais, como grupos hidroxila fenólicos (Park *et al.*, 2018).

O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do tratamento térmico do licor negro e do fracionamento com solvente orgânico nas propriedades da lignina extraída. Além disso, avaliar o efeito da utilização da lignina na síntese do adesivo ureia-formaldeído, para melhorar a

resistência da colagem de madeira e reduzir as emissões de formaldeído no produto final acabado, principalmente, na indústria moveleira. Com isso, este estudo foi estruturado em três capítulos:

- Capítulo 1: revisão bibliográfica - adesivo ureia-formaldeído, emissão de formaldeído e modificações da lignina kraft para síntese de adesivos para colagem de madeira.

- Capítulo 2: lignina kraft tratada termicamente para síntese de adesivo a base de ureia com baixa emissão de formaldeído.

- Capítulo 3: lignina modificada e fracionada para síntese de adesivo lignina-ureia-formaldeído.

REFERÊNCIAS

- ARO, T.; FATEHI, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. **ChemSusChem**, v. 10, p. 1861–1877, 2017.
- CHEN, Y.; SHEN, J.; WANG, W.; LIN, L.; LV, R.; ZHANG, S.; MA, J. Demethylation of lignin with mild conditions and preparation of green adhesives to reduce formaldehyde emissions and health risks. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, 2023.
- CULEBRAS, M.; SANCHIS, M.J.; BEAUCAMP, A.; CARSÍ, M.; KANDOLA, B.K.; HORROCKS, A.R.; PANZETTI, G.; BIRKINSHAW, C.; COLLINS, M.N. Understanding the thermal and dielectric response of organosolv and modified Kraft lignin as a carbon fibre precursor. **Green Chemistry**, v. 20, p. 4461–4472, 2018.
- DEMUNER, I. F.; GOMES, F. J. B.; COURA, M. R.; GOMES, J. S.; DEMUNER, A. J.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 156, 2021.
- DIAZ, R.H.; BODI-PAUL, L.; GORDOBIL, O.; LABIDI, J. Fast methods for the identification of suitable chemo-enzymatic treatments of Kraft lignin to obtain aromatic compounds. **Biofuels bioproducts and biorefining**, v. 14, p. 521–532, 2020.
- FREITAS, F. P.; DE JESUS, M. S.; VITAL, B. R.; VEIGA, T. R. L.; XISTO, M. F. Potencial da desmetilação da lignina na produção de adesivo para colagem de lâminas de madeira. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, p. 216-222, 2019.
- GIGLI, M.; CRESTINI, C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges. **Green Chemistry**, v. 22, p. 4722–4746, 2020.
- GORDOBIL, O.; OBEREMKO, A.; SAULIS, G.; BAUBLYS, V.; LABIDI, J. In vitro cytotoxicity studies of industrial Eucalyptus kraft lignins on mouse hepatoma, melanoma and Chinese hamster ovary cells. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 353–361, 2019.
- HUANG, C.; HE, J.; NARRON, R.; WANG, Y.; YONG, Q. Characterization of kraft lignin fractions obtained by sequential ultrafiltration and their potential application as a biobased component in blends with polyethylene. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 11770–11779, 2017.
- HUSSIN, M.H.; ZHANG, H.H.; AZIZ, N.A.; SAMAD, N. A.; FARIS, A. H.; IBRAHIM, M. N. M.; IQBAL, A.; LATIP, A. F. A.; HAAFIZ, M. K. M. Preparation of environmental friendly phenol-formaldehyde wood adhesive modified with kenaf lignin. **Beni-Suef University journal of basic and applied sciences**, v. 6, p. 409-418, 2017.
- LEE, W.-J.; CHANG, K.-C; TSENG, I.-M. Properties of phenol-formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 4782–4788, 2012.

LIAO, J.J.; LATIF, N.H.A.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HUSSIN, M.H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 985–1024, 2020.

LI, J.; WANG, W.; ZHANG, S.; GAO, Q.; ZHANG, W.; LI, J. Preparation and characterization of lignin demethylated at atmospheric pressure and its application in fast curing biobased phenolic resins, **RSC Advances**, v. 6, p. 67435–67443, 2016.

LI, Y.; LI, B.; DU, F.; WANG, Y.; PAN, L.; CHEN, D. Microwave-assisted hydrothermal liquefaction of lignin for the preparation of phenolic formaldehyde adhesive. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, 2017.

OLIVEIRA, F. P. **Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes**. 2020. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2020.

ÖSTERBERG, M.; SIPPONEN, M.H.; MATTOS, B.D.; ROJAS, O.J. Spherical lignin particles: a review on their sustainability and applications, **Green Chemistry**, v. 22, p. 2712–2733, 2020.

PANG, T.; WANG, G.; SUN, H.; SUI, W.; SI, C. Lignin fractionation: Effective strategy to reduce molecule weight dependent heterogeneity for upgraded lignin valorization. **Industrial Crops & Products**, v. 165, 2021.

PARK, S. Y.; KIM, J.Y.; YOUN, H. J.; CHOI, J.W. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 793–802, 2018.

PAYSEPAR, H.; HU, Y.; FENG, S.; YUAN, Z.; SHUI, H.; XU, C. Bio-phenol formaldehyde (BPF) resoles prepared using phenolic extracts from the biocrude oils derived from hydrothermal liquefaction of hydrolysis lignin. **Reactive and Functional Polymers**, v. 146, 2020.

PONNUCHAMY, V.; GORDOBIL, O.; DIAZ, R. H.; SANDAK, A.; SANDAK, J. Fractionation of lignin using organic solvents: A combined experimental and theoretical study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 792–805, 2021.

RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; MACIEL, C. C.; MENDES, S. F.; DIMENT, D.; BALAKSHIN, M.; BOTARO, V. R. Selection of kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins: Structure-property correlation. **Industrial Crops & Products**, v. 191, p. 115948, 2023.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Perspective on technical lignin fractionation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, p. 8086–8101, 2020.

VENKATESAGOWDA, B. Enzymatic demethylation of lignin for potential biobased polymer applications. **Fungal Biology reviews**, v. 33, p. 190-224, 2019.

VERMA, A. K.; CHETTRI, D.; VERMA, A. K.; SELVARAJ, M.; ASSIRI, M. A. Bioprospecting lignin for biorefinery: Emerging innovations and strategies in microbial technology. **Biomass and Bioenergy**, v. 181, 2024.

WANG, X.; LENG, W.; NAYANATHARA, R. M. O.; MILSTED, D.; EBERHARDT, T. L.; ZHANG, Z.; ZHANG, X. Recent advances in transforming agricultural biorefinery lignins into value-added products. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, 2023.

CAPÍTULO I: LIGNINA KRAFT PARA SÍNTESE DE ADESIVOS PARA COLAGEM DE MADEIRA

RESUMO: O adesivo ureia-formaldeído é muito utilizado pela indústria de painéis reconstituídos de madeira. No entanto, possui baixa resistência mecânica e à umidade, além de emitir formaldeído durante a sua síntese, produção e vida útil do painel. O formaldeído é utilizado para produção dos principais adesivos sintéticos utilizados pela indústria de painéis. No entanto, é um composto tóxico ao ser humano, pertencendo ao grupo de substâncias cancerígenas. Sendo assim, muitas pesquisas estão sendo realizadas para reduzir a emissão de formaldeído dos adesivos pela redução da razão molar (formaldeído:ureia) e adição de compostos fenólicos, como a lignina. A lignina vem sendo amplamente estudada como alternativa para melhorar as propriedades dos adesivos ureia-formaldeído por possuir estrutura aromática, hidrofóbica e resistência térmica. No entanto, devido a sua estrutura complexa e heterogênea, a reatividade com outros produtos é baixa, sendo necessário realizar pré-tratamentos para melhorar seu desempenho na síntese adesiva. Entre os tratamentos realizados para modificar a sua estrutura química a desmetilação e desmetoxilação são alternativas capazes de produzir uma lignina com maior quantidade de grupos funcionais reativos. Além disso, podem ser utilizadas outras técnicas como o fracionamento, para adequar a massa molecular e polidispersividade de acordo com a sua utilização. Essas técnicas se mostraram eficientes para produzir uma lignina mais pura, homogênea e com maior reatividade, imprescindível para a produção de adesivo.

Palavras-chave: Modificação química; Fracionamento; Emissão formaldeído.

CHAPTER I: KRAFT LIGNIN FOR SYNTHESIS OF WOOD BONDING ADHESIVES

ABSTRACT: Urea-formaldehyde adhesive is widely used in the reconstituted wood panel industry. However, it has low mechanical and moisture resistance and emits formaldehyde during its synthesis, production, and throughout the panel's service life. Formaldehyde is used to produce the primary synthetic adhesives employed by the panel industry, but it is a toxic compound and is classified as a carcinogen. Consequently, extensive research is being conducted to reduce formaldehyde emissions from adhesives by lowering the molar ratio (formaldehyde/urea) and incorporating phenolic compounds such as lignin. Lignin has been extensively studied as an alternative to enhance the properties of urea-formaldehyde adhesives due to its aromatic, hydrophobic structure and thermal resistance. However, due to its complex and heterogeneous structure, its reactivity with other substances is low, necessitating pretreatments to improve its performance in adhesive synthesis. Among the treatments used to modify its chemical structure, demethylation and demethoxylation are effective methods for producing lignin with a higher quantity of reactive functional groups. Additionally, techniques such as fractionation can be employed to adjust the molecular weight and polydispersity according to its intended use. These methods have proven effective in producing purer, more homogeneous lignin with greater reactivity, which is crucial for adhesive production.

Keywords: Chemical modification; Fractionation; Formaldehyde emission.

1. INTRODUÇÃO

O adesivo ureia-formaldeído é o mais utilizado no setor de painéis de madeira reconstituída, principalmente devido ao seu baixo custo, facilidade de uso, requer baixas temperaturas de cura, curto tempo de prensagem, solubilidade em água e coloração incolor após a cura (Pereira *et al.*, 2019). No entanto, é obtido de fonte não renovável, possui baixa resistência à umidade e emite formaldeído em condições de alta umidade relativa (Ferreira, 2017).

Ao longo da última década, desenvolveu-se uma preocupação crescente com a poluição ambiental proveniente da emissão de formaldeído livre dos adesivos de ureia-formaldeído e dos painéis de madeira reconstituídos produzidos com eles (Selakjani *et al.*, 2021). A emissão de formaldeído tem causado vários problemas de saúde, o mais proeminente é a irritação dos olhos e do trato respiratório superior (Rovira *et al.*, 2016; Bhat *et al.*, 2019). Dessa forma, a redução das emissões de formaldeído, têm sido uns principais objetivos da indústria de painéis e a aplicação da lignina pode ser uma alternativa para minimizar tal problema (Selakjani *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023).

A lignina é uma macromolécula aromática, com grupos hidroxila fenólicos e alifáticos que são capazes de reagir com outros produtos químicos, por exemplo, o fenol e formaldeído. (Abdelwahab e Nassar, 2011; Auvergne, 2014). No entanto, o avanço industrial para materiais poliméricos em grande escala baseados em lignina ainda não foi implementado, em parte devido a dificuldades associadas à heterogeneidade e impureza da lignina industrial (Gioia *et al.*, 2018).

Para melhorar a reatividade da lignina e potencializar a geração de novos produtos, podem ser realizadas reações de modificação, como a desmetilação e desmetoxilação (Freitas, 2019; Demuner *et al.*, 2021). Uma forma de promover a desmetilação e a desmetoxilação da lignina é realizar o tratamento térmico do licor negro kraft antes da extração da lignina, para formar grupos fenólicos mais reativos para reagir com o formaldeído durante a síntese do adesivo (Yang, 2019; Demuner *et al.*, 2021).

Outra forma de tratamento promissora é o fracionamento, que envolve a produção de frações de lignina purificadas e com estreita distribuição de massa molecular, o que pode potencializar as suas aplicações em produtos com maior valor agregado (Ponnudurai *et al.*, 2024). Segundo Oliveira (2020), o fracionamento por solventes separa as ligninas tanto por tamanho quanto por grupos funcionais, devido à seletividade dos solventes com moléculas específicas de lignina. Este tratamento produz uma lignina com maior solubilidade e maior

quantidade de grupos funcionais de interesse, como grupos hidroxila fenólicos e grupos metoxila, imprescindível para aplicação em sínteses adesivas (Park *et al.*, 2018).

Diante do exposto, essa revisão de literatura visa abordar os aspectos relacionados a produção e utilização de adesivo ureia-formaldeído, bem como os problemas relacionados com a emissão de formaldeído e as perspectivas de melhorias. Além disso, discutir sobre as formas de produção e características da lignina, além de possíveis tratamentos de modificação, como a desmetilação/ desmetoxilação e o fracionamento por solvente orgânico, visando melhorar suas propriedades para adição em adesivos para colagem de madeira.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ureia-formaldeído

A evolução no consumo dos produtos compósitos comerciais à base de madeira, utilizados como substituto para madeira maciça na construção civil e em projetos de marcenaria, ocasionou também um aumento no consumo de adesivos (Selakjani *et al.*, 2021). Os adesivos são os aglutinantes utilizados no processo de produção do painel de madeira e interferem diretamente na qualidade final do produto (Belini *et al.*, 2009). Os polímeros de ureia-formaldeído (UF) são os aglutinantes mais utilizados na indústria de compósitos à base de madeira, devido as suas propriedades e baixo custo (Ferra *et al.*, 2011; Salthammer, 2019).

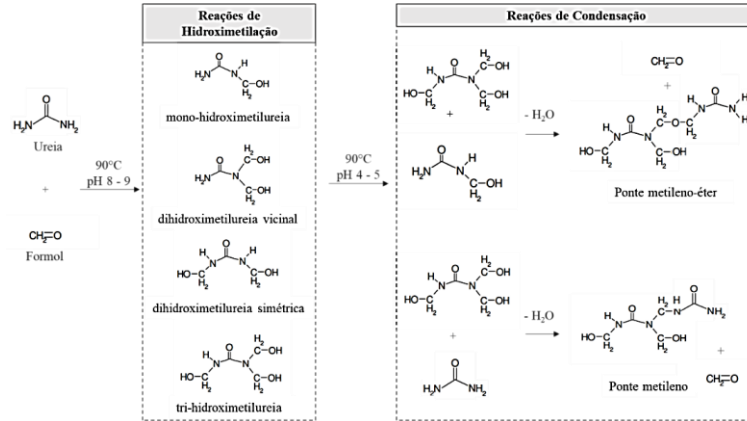
Os adesivos de ureia-formaldeído, são sintéticos e classificados como termofixos ou termoendurecedores, ou seja, sofrem reações químicas com ou sem temperatura, presença ou ausência de catalisadores e passam a ter características de insolubilidade de forma irreversível (Pizzi e Mittal, 2018). De modo geral, o processo de produção do adesivo ureia-formaldeído consiste na reação da ureia com o formaldeído, uma síntese complexa e dividida em três etapas, que acontecem dentro de um reator.

A primeira etapa é a hidroximetilação, reação entre a ureia e o formaldeído, em pH alcalino (8-9), com a adição de até três moléculas de formaldeído à ureia, resultando nas hidroximetilureias, conforme a Figura 1 (Pizzi e Mittal, 2018). Uma quarta substituição na molécula de ureia por formaldeído nunca foi identificada (tetra-hidroximetilureia), possivelmente por impedimentos históricos (Lessmann, 2008).

A segunda etapa é a condensação, onde a suspensão é reduzida a um pH ácido (4 – 5) e são formadas ligações, a partir de ligações metileno-éter e ligações metileno, entre as unidades de ureia e hidroximetilureias, resultando em moléculas poliméricas de ureia-formaldeído com

médio a alto peso molecular e liberação de água e formaldeído livre, conforme a Figura 1 (Marques, 2014).

Figura 1 – Representação das reações que ocorrem durante a síntese do adesivo UF

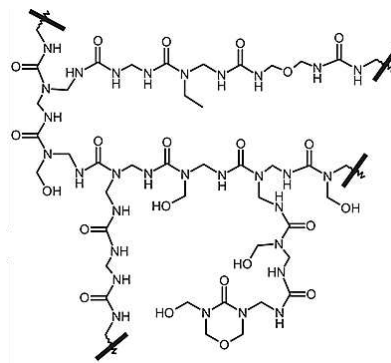


Fonte: Adaptado de Lessmann (2008).

Por fim, a adição de ureia em pH alcalino compõe a terceira etapa, onde a ureia adicionada reage com o formaldeído livre produzindo mais hidroximetilureias. Portanto, de acordo com Lessmann (2008) no adesivo UF há diferentes substâncias químicas:

- (1) Formol livre, que está em equilíbrio com os grupos de hidroximetilureias;
- (2) Hidroximetilureias monoméricas, que foram formadas principalmente pela reação da segunda carga de ureia com o alto teor de formol livre na etapa de condensação ácida;
- (3) Hidroximetilureias oligoméricas que não reagiram totalmente na reação de condensação ácida;
- (4) Moléculas de massa molecular maior, que são as moléculas de polímero, conforme a Figura 2.

Figura 2 – Polímero representativo do adesivo de ureia-formaldeído



Fonte: Adaptado de Steinhof *et al.*, (2014).

O adesivo ureia-formaldeído é caracterizado pelo baixo custo, fácil manuseio, ser incolor após a cura, por possuir várias condições de cura, tempo de prensagem curto, alta eficiência, dureza e miscibilidade com água (Ferra *et al.*, 2011; Salthammer, 2019; Lopes, 2022). Porém, tem como desvantagens ser oriundos de fontes não-renováveis, a emissão de formaldeído, a baixa resistência mecânica e a umidade, em comparação com outros adesivos, como o fenol-formaldeído (Ferreira, 2017; Lengowski *et al.*, 2019).

Existem diversos estudos que buscam a melhoria das propriedades do adesivo ureia-formaldeído e a redução da sua emissão de formaldeído, com o objetivo de aumentar a competitividade do setor de painéis (Ferreira, 2017). As principais modificações envolvem a adição de outras substâncias, como a lignina (Lopes, 2022), alteração nas razões molares de formaldeído:ureia (Ferreira, 2017), alteração dos parâmetros de prensagem tempo e temperatura de prensagem (Silva *et al.*, 2020), dentre outros.

A lignina oriunda do licor negro, coproduto do processo de polpação kraft é uma alternativa promissora para modificação dos adesivos para madeira, por ser uma matéria-prima renovável, com estrutura química fenólica e, portanto, vantajosa para aplicação em produtos de maior valor agregado (Ferreira, 2017). Entretanto, devido a sua baixa reatividade e estrutura complexa, é necessário a realização de modificações em sua estrutura, com o objetivo de elevar sua reatividade com o formaldeído durante o processo de produção dos adesivos, essencial para a qualidade do adesivo e redução da emissão de formaldeído (Yang *et al.*, 2019).

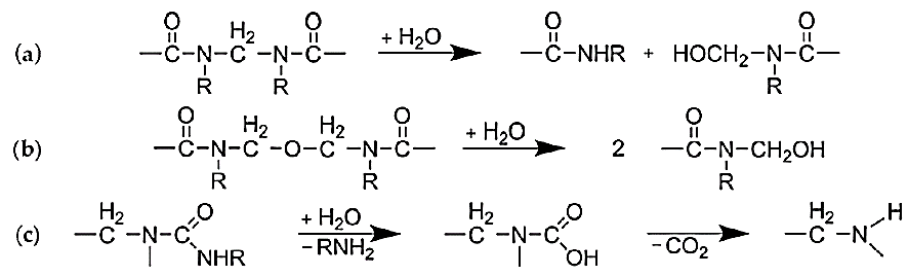
2.2. Emissão de formaldeído

A Organização Mundial da Saúde incorporou o formaldeído à classe de substâncias cancerígenas pertencente ao Grupo 1, ou seja, é um agente comprovadamente cancerígeno a seres humanos (INCA, 2022). De acordo com o Instituto Nacional de Câncer (INCA) os efeitos da exposição ao formaldeído podem ser agudos, como irritações nos olhos e das vias respiratória ou crônicos, como asma, tosse, edema pulmonar e alguns tipos de câncer (nasofaringe, cavidade nasal e de pulmão).

O formaldeído (CH_2O) é um gás à temperatura ambiente, incolor, estável, inflamável e de odor sufocante (EPA, 2023). É um dos principais componentes dos adesivos utilizados na fabricação de painéis à base de madeira, estando presente nos adesivos mais utilizados pela indústria, como fenol-formaldeído, melamina-formaldeído, resorcinol-formaldeído e ureia-formaldeído. O adesivo ureia-formaldeído possui elevada emissão de formaldeído, comparado aos outros, podendo essa emissão se estender por muitos anos (He *et al.*, 2012; Lopes, 2022).

Na Figura 3, são evidenciadas as vias de degradação de polímeros de ureia-formaldeído em presença de umidade (H_2O) e liberação de formaldeído: Clivagem de ligações metileno (a) ou ligações de metileno-éter (b) e separação de uma amina (c).

Figura 3 – Vias de degradação do adesivo ureia-formaldeído



Fonte: Hagel e Saake (2020).

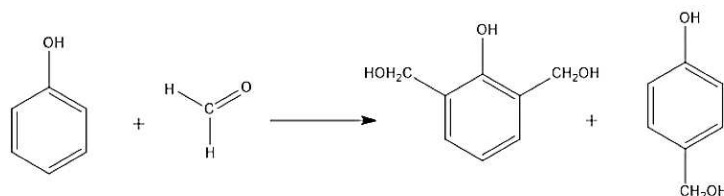
A emissão de formaldeído ocorre durante a produção do adesivo, nas etapas de fabricação dos painéis de madeira e ao longo da vida útil do produto (He *et al.*, 2012). A liberação de formaldeído ocorre devido a influência de fatores internos e externos. Os fatores internos estão associados aos parâmetros de produção do painel (tempo e temperatura de prensagem) e os fatores externos estão relacionados com a temperatura, teor de umidade, taxa de troca de ar e a área total do painel exposto (Carvalho *et al.*, 2012; Rego, 2017).

Em um estudo realizado por He *et al.* (2012) ao investigar a correlação entre o teor de formaldeído em adesivos e a taxa de emissão de formaldeído em painéis de madeira, constatou que controlar o teor de formaldeído nos adesivos é a maneira mais eficaz de controlar as emissões de formaldeído livre dos painéis derivados de madeira. Algumas alternativas podem ser utilizadas para reduzir o conteúdo de formaldeído da resina, como reduzir a sua razão molar na síntese, sendo essa uma medida imediata e de menor custo, porém pode provocar redução da resistência mecânica (Ferreira, 2017). Além disso, a adição de materiais eliminadores de formaldeído, como a lignina e outros compostos fenólicos, também pode ser empregados na redução da emissão de formaldeído (He *et al.*, 2012).

Muitas pesquisas são realizadas buscando minimizar a emissão do formaldeído nos adesivos à base de ureia-formaldeído (Ístek *et al.*, 2018). Em um estudo recente desenvolvido por Selakjani *et al.* (2021), a adição de compostos fenólicos sintéticos como fenol, hidroxiquinol e 4-terc-butilcatecol durante a síntese do adesivo, resultou em uma redução de até 48% na emissão de formaldeído do painel. Os compostos fenólicos são capazes de reagir com o formaldeído incorporando-o em sua estrutura, como exemplificado na Figura 4. No

entanto, esta modificação ocasionou alteração nas propriedades do adesivo e redução de até 17% da resistência mecânica (módulo de ruptura) do painel produzido.

Figura 4 – Mecanismo de reação do formaldeído com o fenol



Fonte: Selakjani *et al.* (2021).

Ainda é necessário que os adesivos modificados sejam competitivos com o adesivo de ureia-formaldeído convencional, em relação as suas propriedades, seu desempenho na colagem e custo, para sua implementação industrial. Além disso, a emissão de formaldeído precisa estar dentro da faixa limite normatizada do país onde será comercializado. A normatização para a quantificação da emissão de formaldeído não é mundial, sendo assim, cada país estabelece as suas próprias normas e metodologias para quantificação da emissão de formaldeído, e a classificação da qualidade do produto conforme a quantidade de formaldeído livre emitida (Tabela 1) (Zhang *et al.*, 2018; Lopes, 2022).

Tabela 1 - Normas de emissão de formaldeído.

País/Bloco	Normas de emissão de formaldeído	Método de teste	Classificação	Tipo de painel
Brasil	ABNT NBR 14810- 2	<i>Perforator</i>	E1 < 8 mg/100g E2 ≤ 30 mg/100g E3 ≥ 60 mg/100g	Aglomerado
	ABNT NBR 15316-2		E1 < 8 mg/100g E2 ≤ 30 mg/100g	MDF
Estados Unidos	ANSI A208.1 e ANSI A208.2 (ASTM E1333)	Câmara	≤ 0.3 ppm	Aglomerado
	CARB (ASTM E1333)		E1 ≤ 0.18 ppm E2 ≤ 0.09 ppm	
União Europeia	EN 120	<i>Perforator</i>	E1 < 8 mg/100g E2 ≤ 30 mg/100g	Aglomerado, OSB, MDF (não revestido)
	EM 13986	Câmara	E0 ≤ 0.124 mg.m ⁻³ E1 > 0.124 mg.m ⁻³	Aglomerado

Continua...

Continuação.

	EN 717-2	Análise de gás	E1 $\leq 3.5 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ou $\leq 5 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ (3 dias após a produção) E2 $> 3.5 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1} \leq 8 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ou $> 5 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ e ou $\leq 12 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ (3 dias após a produção)	Compensado, madeira sólida, LVL (não revestido)
			E1 $\leq 3 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ E2 $> 3.5 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1} \leq 8 \text{ mg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$	Aglomerado, compensado, OSB, MDF, madeira sólida, LVL
	EN 717-3	Frasco	E0 2 mg.kg^{-1} E1 4 mg.kg^{-1}	Aglomerado
Japão	JIS A 5908 e JIS A 5909 (JIS A 1460)	Dessecador	F**** $< 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ F*** $< 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ F** $< 1.5 \text{ mg.L}^{-1}$	Aglomerado MDF
	JAS 233		F**** $< 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ F*** $< 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ F** $< 1.5 \text{ mg.L}^{-1}$ F* $< 5 \text{ mg.L}^{-1}$	Compensado
China	GB/T9846.3	Dessecador	E0 $< 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$	Compensado
	GB18580	Dessecador	E1 $< 1.5 \text{ mg.L}^{-1}$ E2 $< 5.0 \text{ mg.L}^{-1}$	Compensado
		Perforator	E1 $< 9 \text{ mg}/100 \text{ g}$ E2 $< 30 \text{ mg}/100 \text{ g}$	MDF Aglomerado

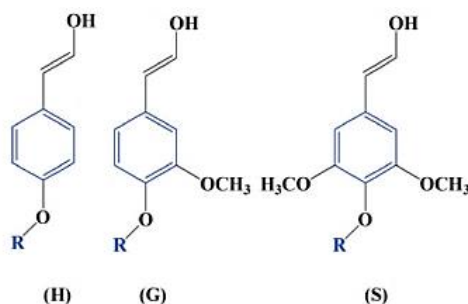
Fonte: Lopes (2022).

2.3. Lignina

A lignina é uma macromolécula encontrada nas plantas, atuando como suporte mecânico e agente ligante das fibras vegetais. Ela também reduz a permeabilidade a água da parede celular e atua como uma barreira natural contra deterioração, impedindo a entrada de enzimas biodeterioradoras (Ang *et al.*, 2019). Sendo este polímero responsável por 15% a 35% do peso da biomassa seca e 40% do conteúdo energético (Pandey e Kim, 2011).

Três tipos de monolignóis: álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico, estão relacionados à biossíntese da lignina (Freudenberg e Neish, 1968), conforme a Figura 5. O monolignol álcool p-cumarílico é o precursor da lignina p-hidroxifenil (H), o álcool coniferílico é o precursor da lignina guaiacil (G) e o álcool sinapílico é o precursor da lignina siringil (S).

Figura 5 – Subunidades precursoras da lignina



Fonte: Gong *et al.* (2022).

A lignina de diferentes plantas é constituída por várias porcentagens desses precursores. Por exemplo, a lignina de madeira de conífera contém principalmente álcool coniferílico (90-95%), enquanto a lignina de madeira de folhosas contém majoritariamente os álcoois coniferílico (25-50%) e sinapílico (50-75%), e a lignina de gramíneas geralmente contém todos os três álcoois monoméricos (Chio *et al.*, 2019).

A lignina é um coproduto da indústria de celulose, extraída principalmente pelo processo Kraft de polpação da madeira. O processo de polpação tem como principal objetivo a remoção da lignina presente na lamela média das fibras, para individualização desses elementos (Silva Júnior, 2005; Coelho, 2021). O processo de polpação kraft é mais o utilizado no mundo, baseia-se na utilização de uma solução alcalina forte (NaOH e Na₂S) para solubilizar especificamente a lignina, com a utilização de temperatura e pressão controladas (Coelho, 2021). Portanto, a lignina kraft é um polímero renovável de baixo custo e prontamente disponível.

A lignina removida da madeira está solubilizada no licor negro resultante da polpação, juntamente com reagentes químicos, extrativos orgânicos e outros compostos formados durante o processo de polpação da madeira (Singh e Anaya, 2007; Marins, 2012). Nas fábricas de polpa celulósica, no geral, o licor negro passa pelo processo de recuperação química dos reagentes, sendo esta uma das vantagens do processo kraft, pois, permite a recuperação dos reagentes químicos do processo e geração de energia do licor residual, rico em lignina (Coelho, 2021).

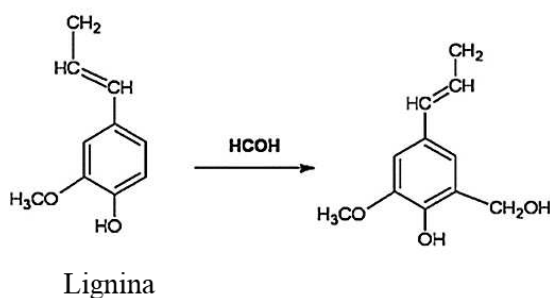
Este processo é utilizado nas fábricas para reduzir os custos de produção de polpa celulósica e minimizar os riscos de poluição ambiental (Batista, 2020). O ciclo de recuperação kraft está em contínuo desenvolvimento, para aumentar a sua eficiência e reduzir custos. Além disso, com o desenvolvimento das biorrefinarias tem-se buscado novas oportunidades para o aproveitamento dos resíduos gerados pela indústria, em aplicações de maior valor agregado (Campos e Foelkei, 2017).

Segundo Unkelbacha e Hirth (2022), aproximadamente 50-70 milhões de toneladas de ligninas são produzidas anualmente a partir de diferentes processos. Deste, apenas 2% é isolada e comercializada como dispersantes, surfactantes e adesivos, o restante é usado para a produção de energia (Aro e Fatehi, 2017). Embora a maior parte da produção global de lignina seja baseada no processo kraft, as ligninas mais comuns disponíveis no mercado são produzidas pelo processo sulfito (lignosulfonatos), devido às suas propriedades, por exemplo, solubilidade em água e dispersão (Stern e Schwarzbauer, 2008; Dessbesell *et al.*, 2020).

A utilização da lignina para síntese de adesivos para madeira é possível devido à presença de grupamentos químicos, como grupos hidroxila fenólicos e alifáticos que são capazes de reagir com o tanino, fenol e isocianato por aquecimento em condições alcalinas (Abdelwahab e Nassar, 2011). Além dessas características, essa macromolécula tem como vantagem a estabilidade térmica e resistência à umidade, que tendem a elevar as propriedades mecânicas, melhor aderência e resistência ao cisalhamento ao ser incorporada em adesivos (Ferreira, 2017).

Existem várias pesquisas que validaram o uso da lignina para a sintetizar adesivos para madeira (Yang *et al.*, 2019; Lopes, 2022). No entanto, a viabilidade de usar ligninas não modificadas como matéria-prima na produção de adesivos é restrita devido à reatividade relativamente baixa e estrutura não uniforme (Vishtal e Kraslawski, 2011). A lignina oriunda das madeiras de folhosas, principal matéria-prima para a produção de polpa celulósica, possui baixa reatividade em função da presença da lignina do tipo siringil, que possui dois grupos metoxílicos ligados ao anel aromático limitando a sua reatividade (Zhao *et al.*, 2014; Gong *et al.*, 2022). Enquanto a lignina guaiacil, predominante das coníferas, possui apenas um grupo metoxílico ligado ao anel aromático, tendo mais posições livres para realizar ligações com o formaldeído, como evidenciado na Figura 6.

Figura 6 – Reação química da lignina do tipo guaiacil com o formaldeído



Fonte: Adaptado de Hussin *et al.* (2022).

Devido à baixa reatividade da lignina, que está relacionada ao baixo número de posição livres no anel aromático, a utilização da lignina kraft em adesivos é restrita pela dificuldade de ligação entre a lignina e o formaldeído durante a síntese adesiva (Pizzi e Mittal, 2018). No entanto, modificações químicas na estrutura da lignina podem ser realizadas para aumentar sua reatividade e viabilizar a sua aplicação em adesivos para madeira (Ang *et al.*, 2019; Gong *et al.*, 2022). Dentre as modificações químicas utilizadas, temos a hidrólise, hidroximetilação, oxidação, fenolação, desmetilação e desmetoxilação (Gong *et al.*, 2022).

2.4. Desmetilação e desmetoxilação da lignina

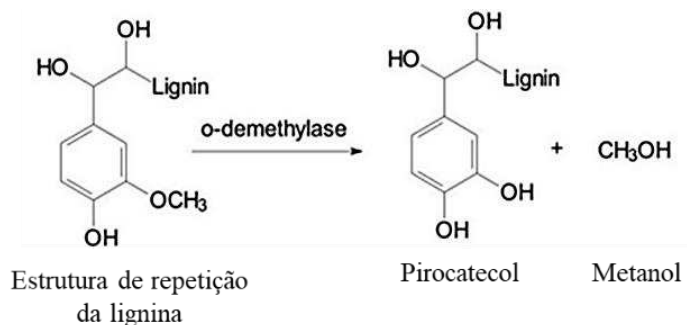
As unidades fenilpropanóides da lignina G e S, possuem as posições orto do anel aromático naturalmente substituídas por um ou dois grupos metoxila. A existência desses grupos atua como um obstáculo para novas reações e bloqueiam outros grupos reativos, como os grupos hidroxila fenólicos livres (Ang *et al.*, 2019). A remoção dos grupos metil (CH₃) e metoxila (OCH₃) resulta em um aumento na quantidade de grupos hidroxila fenólicos e posições livres, portanto, aumenta a reatividade da lignina (Okamoto, 1996). Sendo assim, a desmetilação e desmetoxilação visam modificar a estrutura química da lignina a partir da clivagem dos grupos CH₃ e OCH₃, disponibilizando sítios livres para reação (Scaldeferri, 2015; Demuner *et al.*, 2021).

A desmetilação e desmetoxilação são altamente dependentes do tipo de lignina, devido diferença na quantidade de grupos metoxílicos presentes em cada precursor da lignina (unidades guaiacil e siringil). As modificações podem ser realizadas quimicamente, biologicamente ou enzimaticamente e os produtos obtidos podem ser utilizados em diferentes processos, como aplicação em adesivos, produtos químicos, combustíveis e plástico, dependendo dos grupos funcionais gerados (Venkatesagowda, 2019).

A desmetilação biológica de ligninas pode ser realizada por meio dos microrganismos, como os fungos da podridão branca, podridão mole e podridão parda, além de algumas espécies de bactérias (Zou *et al.*, 2015; Venkatesagowda, 2019). Existem diversas espécies de fungos que podem ser utilizadas neste processo, por exemplo, *Absidia cylindrospora*, *Cylindrocladium* sp. e *Aspergillus* sp. (Zou *et al.*, 2015). Os mesmos autores relataram que entre essas três espécies, *Cylindrocladium* sp. e *Aspergillus* sp. foram os mais eficientes, pois removeram cerca de 40% dos grupos metoxila disponíveis na lignina, enquanto a maior parte da lignina permaneceu intacta após 3 semanas de cultura. Portanto, a modificação biológica da lignina kraft pode ser um caminho viável para a obtenção de lignina desmetilada.

Como relatado por Venkatesagowda (2019), a lignina pode ser desmetilada pela ação de enzimas eficazes, como vanillate-O-demetilase, siringato O-demetilase, veratrato O-demetilase, 3-O demetilase e 4-O demetilase. Além destas, é possível que ocorra a modificação química por enzimas lignolíticas, como a lacase, peroxidase, Mn peroxidase e lignina peroxidase. No entanto, a enzima O-desmetilase é a melhor opção para retirar o grupo metil das moléculas de lignina, sem alterar sua natureza complexa, conforme a Figura 7.

Figura 7 - Desmetilação de lignina mediada por O-desmetilase enzimática

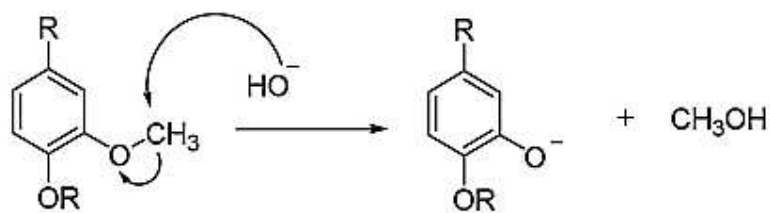


Fonte: Venkatesagowda (2019).

A utilização de reagentes químicos também é uma alternativa no processo de desmetilação da lignina. Song *et al.* (2016) avaliando a desmetilação da lignina alcalina proveniente da palha de trigo usando um ácido de Lewis, observaram uma redução significativa da quantidade de grupos metoxila de 0,82 para 0,17, enquanto a quantidade de grupos hidroxila fenólicos aumentou de 5,2% para 16%. Além disso, a quantidade de hidroxila também aumentou de 6,6% para 10,3%. Como resultado, foi produzida uma lignina com maior reatividade que a lignina não modificada.

Outra alternativa é o tratamento térmico do licor negro antes da extração da lignina, para obter um nível significativo de desmetilação e desmetoxilação na lignina kraft (Wikberg *et al.*, 2017). De acordo com Yang *et al.* (2019), devido à ativação do anel aromático na posição orto, os grupos hidroxila fenólicos aumentam a reatividade da lignina, conforme a Figura 8. Deste modo, o tratamento térmico do licor produz uma lignina kraft desmetilada com maior reatividade e potencial para a aplicação em adesivos para madeira.

Figura 8 - Reação de hidrólise no tratamento térmico de licor negro



Fonte: Demuner *et al.* (2019).

2.5. Fracionamento da lignina

A lignina pode ser recuperada por meio de processos industriais, como o LignoBoost e o LignoForce, ambos os processos utilizam CO_2 e ácido sulfúrico (H_2SO_4) para precipitar a lignina, entretanto não são capazes de separar as frações de lignina de acordo suas características (massa molar e grupos funcionais) para aplicações específicas (Oliveira, 2020). Apesar da disponibilidade da lignina, a sua aplicação em produtos de maior valor comercial é um desafio, devido a sua heterogeneidade química e a alta polidispersividade das moléculas.

Portanto, são necessários métodos para obtenção de uma lignina com faixas específicas de massa molecular (Tagami *et al.*, 2019). Uma alternativa para produzir uma lignina mais homogênea é a utilização da técnica de fracionamento, que visa separar as frações de lignina de maior interesse para determinada aplicação. Dentre as técnicas de fracionamento, destacam-se a ultrafiltração, a precipitação ácida e a extração com solventes orgânicos (Ponnudurai *et al.*, 2024).

A ultrafiltração é um método para obtenção de faixas de massa molecular pré-determinadas, devido a separação das frações de lignina por tamanhos específicos com a utilização de membranas. A seletividade em membranas porosas está associada ao tamanho físico dos compostos presentes e do tamanho dos poros da membrana, sendo capazes de reter moléculas com massa molar superior a 5 Kda (Mendes, 2020). A maior vantagem deste processo diz respeito à possibilidade de aplicá-lo diretamente no licor de cozimento sem realizar ajustes de pH ou temperatura (Sevastyanova *et al.*, 2014). As desvantagens deste processo são a ocorrência de incrustação nas membranas e o elevado custo de operacionalização, inviabilizando sua aplicação industrial pelo custo (Jääskeläinen *et al.*, 2017, Yan *et al.*, 2022).

A acidificação, variando o pH de alto para baixo, revelou uma maneira mais simples de classificar a lignina solúvel em álcalis por tamanho, visando obter uma lignina com menor polidispersividade (Ponnudurai *et al.*, 2024). No processo kraft, como o pH do licor negro é muito elevado, a lignina permanece solúvel devido aos seus grupos fenólicos ionizados, que

interagem com os íons sódio do licor de processo e se comporta como um eletrólito (Passinen, 1968; Helander *et al.*, 2013). À medida que o pH do licor negro diminui, ocorre a protonação desses grupos e a lignina começa a precipitar (Demuner *et al.*, 2019). Esta abordagem é comparativamente mais simples, entretanto o uso de ácidos fortes não é economicamente atraente e limita a escalabilidade de tal processo de fracionamento (Rohde *et al.*, 2018).

A técnica de fracionamento por solvente utiliza o princípio de que alguns solventes industriais são capazes de solubilizar parcialmente lignina kraft, de forma que cada solvente apresente uma fração solúvel de polidispersidade exclusiva (Borges *et al.*, 2021). Schuerch (1952), mostrou que a solubilidade da lignina em solventes orgânicos é determinada tanto pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand quanto pela capacidade de ligação de hidrogênio do solvente. A partir dos parâmetros de Hildebrand e Hansen (δ), é possível prever a solubilidade quantitativa, especialmente para polímeros, dando uma boa indicação da solubilidade de substâncias e solventes (Oliveira, 2020; Ponnudurai *et al.*, 2024). Assim, valores semelhantes de δ representam boa solubilidade e miscibilidade entre solvente e soluto e podem ser utilizados para nortear escolha do solvente a ser utilizado no fracionamento (Hansen, 2012; Sadeghifar e Ragauskas, 2020; Miranda-Quintana *et al.*, 2023).

O fracionamento pode ser realizado em uma única etapa ou por meio de etapas sequenciais. A utilização de vários solventes em sequência permite que as frações solúveis tenham propriedades exclusivas de acordo às características estruturais do que é extraído (Duval *et al.*, 2016; Tagami *et al.*, 2019). No entanto, é encontrado lignina com massa molecular mais baixa na primeira etapa de fracionamento, e estas apresentam maior solubilidade e maior porcentagem de grupos funcionais, como grupos hidroxila fenólicos e grupos metoxila (Park *et al.*, 2018). Esse tipo de fração pode ser interessante para uso como aditivos em alguns polímeros, como os adesivos.

No estudo realizado por Rodrigues *et al.* (2023) foi realizado o fracionamento da lignina kraft para obter lignina de baixa massa molar, com o objetivo de substituir parcialmente o fenol na síntese de resinas fenólicas (lignina-fenol-formaldeído). Após o fracionamento, a fração solúvel da lignina teve aumento no conteúdo total de grupos hidroxila, maior solubilidade e miscibilidade. A resina fenólica baseada em monômeros derivados dessa fração apresentou valores de força de adesão, temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica próximos às resinas fenólicas comerciais e superior ao adesivo produzido com a lignina não fracionada.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os adesivos ureia-formaldeído são os mais utilizados pela indústria de painéis e devido ao seu baixo custo várias estratégias são buscadas para melhorar a sua performance em relação à melhoria das propriedades do adesivo e redução da emissão de formaldeído. A redução das emissões de formaldeído tem ganhado destaque no cenário mundial e várias pesquisas têm sido desenvolvidas para atingir as exigências normativas. Dentre as estratégias promissoras para reduzir a emissão de formaldeído, destaca-se a redução da razão molar das resinas e a adição de reforços, como a lignina.

Para tornar a lignina apropriada para uso em adesivos para painéis de madeira, diversas propriedades da lignina devem ser consideradas, sendo sua baixa reatividade e heterogeneidade química um fator limitante. Muitos estudos têm sido realizados para melhorar a reatividade da lignina e sua aplicabilidade. Sendo assim, o estudo das modificações da lignina para melhorar sua reatividade e homogeneidade são imprescindíveis para a sua adição na modificação do adesivo ureia-formaldeído, visando melhorar a performance do adesivo e ampliar a aplicação da lignina em produtos de maior valor agregado.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, N. A.; NASSAR, M.A. Preparation, optimization, and characterization of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive. **Pigment Resin Technol**, v. 40, p. 169–174, 2011.
- ANG, A. F.; ASHAARI, Z.; LEE, S. H.; TAHIR, P. M.; HALIS, R. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 95, 2019.
- ARO, T.; FATEHI, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. **ChemSusChem**, v. 10, p. 1861–1877, 2017.
- AUVERGNE, R.; CAILLOL, S.; DAVID, G.; BOUTEVIN, B.; PASCAULT, J. P. Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 1082-1115, 2014.
- BATISTA, A. C. G. **Influência da sulfidez sobre a qualidade da lignina kraft recuperada**. 2020. 63 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Universidade Federal de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo, SP, 2020.
- BELINI, U. L.; FILHO, T.; CHAGAS, M. P. Densitometria de raios X aplicada na avaliação tecnológica de painéis MDF de eucalipto. **Scientia forestalis**, v. 37, p. 343-350, 2009.
- DEMUNER, I. F.; GOMES, F. J. B.; COURA, M. R.; GOMES, J. S.; DEMUNER, A. J.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 156, 2021.
- DEMUNER, I. F.; COLODETE, J. L.; DEMUNER, A. J.; JARDIM, C. M. Biorefinery review: wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, v. 14, p. 7543-7581, 2019.
- BORGES, F. P.; GOMES, J. S.; DEMUNER, I. F.; GOMES, F. J. B.; CARVALHO, A. M. M. L. Study of the yield of eucalyptus kraft lignin fractionation by different organic solvents. **O papel**, v. 82, n. 10, p. 68-72, 2021.
- BHAT, D.; CHITTOOR, H.; MURUGESH, P.; BASAVANNA, P.N.; DODDAIAH, S. Estimation of occupational formaldehyde exposure in cadaver dissection laboratory and its implications. **Anatomy & Cell Biology**, v. 52, p. 419-425, 2019.
- CAMPOS, E. S. C.; FOELKEI, C. Evolução tecnológica do setor de celulose e papel no Brasil. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP**. São Paulo, ed. 1, 2017.
- 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.
- CHEN, Y.; SHEN, J.; WANG, W.; LIN, L.; LV, R.; ZHANG, S.; MA, J. Demethylation of lignin with mild conditions and preparation of green adhesives to reduce formaldehyde emissions and health risks. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, 2023.

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.

COELHO, M. U. **Impacto da densidade básica da madeira de *Eucalyptus* na eficiência dos processos de polpação kraft estendidos**. 2021. 136 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo - Escola Superior de agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo, SP, 2021.

DEMUNER, I. F.; COLODETE, J. L.; DEMUNER, A. J.; JARDIM, C. M. Biorefinery review: wide-reaching products through kraft lignin. **BioResources**, v. 14, p. 7543-7581, 2019.

DEMUNER, I. F.; GOMES, F. J. B.; COURA, M. R.; GOMES, J. S.; DEMUNER, A. J.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 156, 2021.

DESSBESELL, L.; PALEOLOGOU, M.; LEITCH, M.; PULKKI, R.; XU, C. Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 1-11, 2020.

DUVAL, A.; VILAPLANA, C. C.; LAWOKO, M. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. **Holzforschung**, v. 70, n. 1, p. 11-20, 2016.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FERRA, J. M.; OHLMEYER, M.; MENDES, A. M.; COSTA, M. R. N.; CARVALHO, L. H.; MAGALHÃES, F. D. Evaluation of urea-formaldehyde adhesives performance by recently developed mechanical tests. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 3, p. 127-134, 2011.

FREITAS, F. P.; DE JESUS, M. S.; VITAL, B. R.; VEIGA, T. R. L.; XISTO, M. F. Potencial da desmetilação da lignina na produção de adesivo para colagem de lâminas de madeira. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, p. 216-222, 2019.

FREUDENBERG, K.; NEISH, A. C. Constitution and biosynthesis of lignin. **New York: Springer-Verlag**, p. 129, 1968.

GIOIA, C.; LO RE, G.; LAWOKO, M.; BERGLUND, L. Tunable thermosetting epoxies based on fractionated and well-characterized lignins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, p. 4054–4061, 2018.

GONG, X.; MENG, Y.; LU, J.; TAO, Y.; CHENG, Y.; WANG, H. A Review on Lignin-Based Phenolic Resin Adhesive. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 223, n. 4, p. 1-11, 2022.

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

HANSEN, C. M. Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook, 2^a ed., 2012.

HE, Z.; ZHANG, Y.; WEI, W. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. **Building and Environment**, v. 47, p. 197-204, 2012.

HELANDER, M.; THELIANDER, H.; LAWOKO, M.; HENRIKSSON, G.; ZHANG, L.; LINDSTRÖM, M. Fractionation of technical lignin: Molecular mass and pH effects. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2270-2282, 2013.

HUSSIN, M. H.; LATIF, N. H. A.; HAMIDON, T. S.; IDRIS, N. N.; HASHIM, R.; APPATURI, J. N.; BROSE, N.; ZIEGLER-DEVIN, I.; CHRUSIEL, L.; FATRIASARI, W.; SYAMANI, F. A.; ISWANTO, A. H.; HUA, L. S.; EDRUS, S. S. A. O. A.; LUM, W. C.; ANTOV, P.; SAVOV, V.; LUBIS, M. A. R.; KRISTAK, L.; REH, R.; SEDLIA, J. Latest advancements in high-performance bio-based wood adhesives: A critical review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 21, p. 3909-3946, 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. **Formol** / Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. – Rio de Janeiro: INCA, 2022. Disponível em: Formol — Instituto Nacional de Câncer - INCA (www.gov.br). Acesso em: 06 fev. 2024.

ÍSTEK, 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.

JÄÄSKELÄINEN, A. S.; Liitiä, T.; Mikkelsen, A.; Tamminen, T. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 51–58, 2017.

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.

LESSMANN, V. E. **Estudo Da Reação De Cura De Resinas Uréia-Formol Por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear**. 2008. 121 f. Dissertação (mestrado em química) -Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

LOPES, T. A. **Nanopartículas de lignina kraft para modificação do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira**. 2022. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2022.

LIU, J.; XIE, E.; TANG, T.; FENG, R.; GAN, W. Eco-friendly phenol formaldehyde resin wood adhesive from bagasse lignin liquefaction. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 33, 2023.

MARINS, G. D. **Caracterização do licor negro de eucalipto para avaliação do potencial de incrustação em evaporadores**. 2012. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

MARQUES, I. B. **Desenvolvimento de uma metodologia on-line para o controlo de síntese de resinas ureia formaldeído usando FT-NIR**. 2014. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto, 2014.

MENDES, S. F. **Avaliação de processos de separação por membranas para Concentração e fracionamento de lignina**. 2020. 107 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2020.

MIRANDA-QUINTANA, R.A.; CHEN, L.; SMIAŁEK, J. Insights into hildebrand solubility parameters – contributions from cohesive energies or electrophilicity densities?. **ChemPhysChem**, v. 25, 2024.

OLIVEIRA, F. P. **Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes**. 2020. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2020.

OKAMOTO, T.; TAKEDA, H.; FUNABIKI, T.; TAKATANI, M.; HAMADA, R. Fundamental studies on the development of lignin-based adhesives, I. Catalytic demethylation of anisole with molecular oxygen. **React Kinet Catal Lett**, v. 58, p. 237-42, 1996.

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

PARK, S. Y.; KIM, J.Y.; YOUN, H. J.; CHOI, J.W. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 793–802, 2018.

PASSINEN, K. Chemical composition of spent liquors. In: **Proceedings of IUPAC EUCEPA Symposium: Recovery of Pulping Chemicals**. p. 183-209, 1968.

PEREIRA, P.; ALMEIDA, M.; PEREIRA, J.; PAIVA, N.; FERRA, J.; MARTINS, J.; CARVALHO, L.; MAGALHÃES, F.D. Improvement of storage stability of UF resins by adding caprolactam. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 9, p. 105-110, 2019.

PIZZI, À.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Boca Raton- Third edition. 2018.

PONNUDURAI, A.; SCHULZE, P.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; LORENZ, H. Effect of feed concentration in solvent/anti-solvent precipitation fractionation of lignin: Impact on lignins structure-property correlations. **Separation and Purification Technology**, v. 337, n. 13, p. 337, 2024.

REGO, M. J. C. C. **Desenvolvimento de uma resina amino flexível de ureia-formaldeído através da incorporação de segmentos lineares**. 2017. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2017.

RODRIGUES, J. S.; FREITAS, A. S. M.; MACIEL, C. C.; MENDES, S. F.; DIMENT, D.; BALAKSHIN, M.; BOTARO, V. R. Selection of kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins: Structure-property correlation. **Industrial Crops & Products**, v. 191, p. 115948, 2023.

ROHDE, V.; BORINGER, S.; TUBKE, B.; ADAM, C.; DAHMEN, N.; SCHMIEDL, D. Fractionation of three different lignins by thermal separation techniques-A comparative study. **GCB Bioenergy**, v. 11, p. 206–217, 2018.

ROVIRA, J.; ROIG, N.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J.L. Human health risks of formaldehyde indoor levels: an issue of concern. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 51, p. 357-363, 2016.

SADEGHIFAR, H.; RAGAUSKAS, A. Perspective on technical lignin fractionation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, p. 8086–8101, 2020.

SALTHAMMER, T. Formaldehyde sources, formaldehyde concentrations and air exchange rates in European housings. **Building and Environment**, v. 150, p. 219-232, 2019.

SCALDAFERRI, C. A. **Síntese de resinas fenólicas a partir de ligninas geradas nos processos de produção de bioetanol e de papel e celulose**. 2015. 143 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2015.

SCHUERCH, C. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility: swelling, isolation and fractionation of lignin, **Solvent properties of liquids: relation to fractionation of lignin**, v. 74, p. 5061- 5067, 1952.

SELAKJANI, P. P.; DORIEH, A.; PIZZI, A.; SHAHAVI, M. H.; HASANKHAH, A.; SHEKARSARAE, S.; ASHOURI, M.; MOVAHED, S. G.; ABATARI, M. N. Reducing free formaldehyde emission, improvement of thickness swelling and increasing storage stability of novel medium density fiberboard by urea-formaldehyde adhesive modified by phenol derivatives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 111, p. 102962, 2021.

SEVASTYANOVA, O.; HELANDER, M.; CHOWDHURY, S.; LANGE, H.; WEDIN, H.; ZHANG, L.; EK, M.; KADLA, J. F.; CLAUDIA CRESTINI, C.; LINDSTROM, M. E. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of Kraft Lignin by ultrafiltration. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 15, 2014.

SILVA JÚNIOR, F. G. **Efeito do ritmo de produção sobre a eficiência de processos modificados de polpação para *Eucalyptus grandis* e *Populus tremuloides***. 2005. 157 f. Tese (Livre docente) – Universidade Federal de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, São Paulo, SP, 2005.

SILVA, D. A. L.; AQUINO, V. B. M.; LAHR, F. A. R.; CHRISTOFORO, A. L. Influência dos parâmetros de fabricação nas propriedades físicas e mecânicas de painéis de partícula de média densidade. **Revista Matéria**, v. 25, n. 1, 2020.

SINGH, P. M.; ANAYA, A. Effect of wood species on corrosion behavior of carbon steel and stainless steels in black liquors. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 497-509, 2007.

SONG, Y.; WANG, Z.; YAN, N.; ZHANG, R.; LI, J. Demethylation of wheat straw alkali lignin for application in phenol formaldehyde adhesives. **Polymers**, v. 8, p. 209, 2016.

STEINHOF, O.; KIBRIK, E. J.; SCHERR, G.; HANS HASSE, H. Quantitative and qualitative ¹H, ¹³C, and ¹⁵N NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resin synthesis. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 52, n. 4, p.138-162, 2014.

STERN, T.; SCHWARZBAUER, P. Wood-based lignosulfonate versus synthetic polycarboxylate in concrete admixture systems: The perspective of a traditional pulping by-

product competing with an oil-based substitute in a business-to-business market in central Europe. **Forest Products Journal**, v. 58, p. 81–86, 2008.

TAGAMI, A.; GIOIA, C.; LAUBERTS, M.; BUDNYAK, T.; MORIANA, R.; LINDSTRÖM, M. E.; SEVASTYANOVA, O. Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties. **Industrial crops and products**, v. 129, p. 123-134, 2019.

United States Environmental Protection Agency – EPA. **Facts about Formaldehyde**. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 2023. Disponível em: <https://www.epa.gov/formaldehyde>. Acesso em: 06 fev. 2023.

UNKELBACHA, G.; HIRTHB, T. Products and applications of different lignins from biorefineries. **EFB Bioeconomia**, v.2, 2022.

VENKATESAGOWDA, B. Enzymatic demethylation of lignin for potential biobased polymer applications. **Fungal Biology reviews**, v. 33, p. 190-224, 2019.

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

WIKBERG, H.; LEPPAVUORI, J.; OHRA-AHO, T.; LIITIÉ, T. CatLignin — Reactive lignin for phenol replacement in resins. **Proceedings of Nordic Wood Biorefinery Conference**, p. 94-97, 2017.

YAN, J.; TAN, E.C.D.; KATAHIRA, R.; PRAY, T.R.; SUN, N. Fractionation of lignin streams using tangential flow filtration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, p. 4407–4417, 2022.

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.; 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.

ZOU, L.; ROSS, B. M.; HUTCHISON, L. J.; CHRISTOPHER, L. P.; DEKKER, R. F. H.; MALEK, L. Fungal demethylation of kraft lignin. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 73-74, p. 44-50, 2015.

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.

CAPÍTULO II: LIGNINA KRAFT TRATADA TERMICAMENTE PARA SÍNTESE DE ADESIVO A BASE DE UREIA COM BAIXA EMISSÃO DE FORMALDEÍDO

RESUMO: O objetivo desta pesquisa foi extrair e caracterizar a lignina obtida do licor negro kraft tratado termicamente e avaliar seu potencial para produção de adesivos a base de ureia, com baixa emissão de formaldeído para colagem de madeira. O licor negro kraft foi tratado termicamente em digestor Parr na temperatura de 225°C durante 150 minutos. Em seguida foi realizada a carbonatação, seguida de acidificação para precipitação da lignina do licor negro. Foram sintetizados os adesivos ureia-formaldeído e lignina-ureia-formaldeído, com porcentagem de 0,5; 1,0 e 2,0% da massa total de ureia substituída por lignina. A lignina foi caracterizada quanto a lignina total, carboidratos, cinzas, composição química elementar, Pi-CG/EM e teor de umidade. A caracterização dos adesivos foi feita a partir da determinação do teor de sólidos, viscosidade, pH, tempo de gelatinização, tempo de trabalho e tempo de armazenamento. O desempenho dos adesivos foi avaliado por meio dos testes de resistência ao cisalhamento e da quantificação da emissão de formaldeído. Em relação as propriedades da lignina extraída, o tratamento térmico do licor promoveu um aumento na quantidade de lignina solúvel e do teor de carbono, e redução de carboidratos e cinzas. Além disso, promoveu aumento na quantidade de lignina fenol (H) e catecol (Ca) e redução da relação S/G. De modo geral, os adesivos produzidos com lignina tiveram aumento na viscosidade e redução do tempo de trabalho, no entanto, a formulação com 0,5% de lignina promoveu um incremento superior a 15% na resistência ao cisalhamento em relação ao adesivo de ureia-formaldeído e a emissão de formaldeído foi reduzida em até 97%. Conclui-se que o tratamento térmico do licor negro foi eficiente para produzir uma lignina com maior reatividade e as formulações adesivas produzidas a partir destas tiveram maior resistência ao cisalhamento e menor emissão de formaldeído livre que o adesivo ureia-formaldeído convencional.

Palavras-chave: Tratamento térmico; Modificação química; Sustentabilidade; Biorrefinaria.

CHAPTER II: THERMALLY TREATED KRAFT LIGNIN FOR THE SYNTHESIS OF LOW FORMALDEHYDE EMISSION UREA-BASED ADHESIVES

ABSTRACT: The objective of this research was to extract and characterize lignin obtained from thermal treated kraft black liquor and to evaluate its potential for producing urea-based adhesives with low formaldehyde emissions for wood bonding. The kraft black liquor was thermal treated in a Parr digester at 225°C for 150 minutes. Subsequently, carbonation was performed, followed by acidification to precipitate the lignin from the black liquor. Urea-formaldehyde and lignin-urea-formaldehyde adhesives were synthesized, with lignin replacing 0.5%, 1.0%, and 2.0% of the total mass of urea. The lignin was characterized for total lignin, carbohydrates, ash, elemental chemical composition, Py-GC/MS, and moisture content. The adhesives were characterized by determining the solids content, viscosity, pH, gelatinization time, working time, and storage time. The performance of the adhesives was evaluated through shear strength tests and formaldehyde emission quantification. Regarding the properties of the extracted lignin, the thermal treatment of the liquor resulted in an increase in soluble lignin and carbon content, and a reduction in carbohydrates and ashes. Additionally, it led to an increase in phenol (H) and catechol (Ca) lignin content and a reduction in the S/G ratio. In general, the adhesives produced with lignin showed increased viscosity and reduced working time. However, the formulation with 0.5% lignin demonstrated an increase of more than 15% in shear strength compared to the urea-formaldehyde adhesive, and formaldehyde emission was reduced by up to 97%. It is concluded that the thermal treatment of black liquor was effective in producing lignin with greater reactivity, and the adhesive formulations made from this lignin exhibited higher shear strength and lower free formaldehyde emissions than conventional urea-formaldehyde adhesives.

Keywords: Thermal treatment; Chemical modification; Sustainability; Biorefinery.

1. INTRODUÇÃO

O adesivo ureia-formaldeído é amplamente utilizado na indústria de painéis reconstituídos de madeira (Solt *et al.*, 2019), pelo seu baixo custo, boa reatividade, boa performance na linha de produção dos painéis e ser incolor após a cura (Artner, 2020). No entanto, apresenta algumas limitações, podendo conferir baixo desempenho aos painéis de madeira com relação as propriedades mecânicas, baixa resistência a água e emissão de formaldeído, principalmente em condições de alta umidade relativa (Ferreira, 2017; Artner, 2020).

O formaldeído é considerado cancerígeno e diversos países estão estabelecendo normas que limitam a emissões dos painéis produzidos e testes para quantificá-la (LESSMANN, 2008; ZHANG *et al.*, 2018). Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de reduzir a emissão de formaldeído e melhorar as propriedades do adesivo ureia-formaldeído. A redução da razão molar é uma das modificações que podem ser feitas para diminuir a emissão, porém podem afetar drasticamente a resistência mecânica da colagem (Ferreira, 2017). Também é possível realizar a adição de reforços aos adesivos, como a lignina, cujo objetivo é melhorar as propriedades reológicas, mecânicas e reduzir a emissão de formaldeído (Moya *et al.*, 2015; Valášek e Müller, 2016).

Devido a sua estrutura aromática e hidrofóbica, o uso da lignina torna-se atrativo para a aplicação em adesivos, especialmente na aditivação da ureia-formaldeído (Ferreira, 2017). No entanto, a lignina extraída do licor negro, oriundo da polpação kraft, é muito heterogênea e possui baixa reatividade (Ferreira, 2017). Na molécula da lignina, as ligações éter ocupam a maioria dos sítios ativos, o que gera um grande impacto nas propriedades do polímero e na sua aplicação industrial (Crestini *et al.*, 2003).

Estas características dificultam a reação da lignina durante a síntese, promovendo a formação de fase e não uma solução verdadeira, além de afetar as propriedades dos adesivos produzidos, principalmente a força de ligação exigida entre a madeira e o adesivo (Ferreira, 2017). Atualmente, existem diversas alternativas para melhorar a reatividade da lignina e potencializar a geração de novos produtos (Wang *et al.*, 2023). Modificações químicas na estrutura da lignina, a exemplo da hidroximetilação, fenolação e desmetilação, são pré-tratamentos que preparam as ligninas para incorporação em vários tipos de adesivos termofixos, através do aumento da sua reatividade (Zhang *et al.*, 2018).

O tratamento térmico do licor negro antes da extração da lignina pode ser realizado para promover a desmetilação e desmetoxilação, a fim de remover os grupos CH₃ e OCH₃ presentes na lignina e formar grupos fenólicos mais reativos (Demuner *et al.*, 2021). As modificações causadas na estrutura da lignina são fundamentais para aumentar a sua reatividade com o formaldeído, o que é essencial para a produção de um adesivo de qualidade (Yang, 2019; Demuner *et al.*, 2021). Sendo assim, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a influência do tratamento térmico na estrutura química da lignina kraft e o efeito da sua adição na síntese e propriedades de adesivo lignina-ureia-formaldeído para colagem de madeira.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi extrair e caracterizar lignina kraft de licor negro tratado termicamente e avaliar seus efeitos na síntese e propriedades do adesivo lignina-ureia-formaldeído para colagem de madeira.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do tratamento térmico do licor negro nas propriedades da lignina kraft extraída;
- Avaliar o efeito da adição da lignina kraft extraída do licor negro tratado termicamente nas propriedades do adesivo de lignina-ureia-formaldeído;
- Avaliar a resistência mecânica ao cisalhamento de juntas coladas de madeira de pinus produzidas com os adesivos ureia-formaldeído e lignina-ureia-formaldeído sintetizados;
- Obter a emissão de formaldeído livre dos adesivos ureia-formaldeído e lignina-ureia-formaldeído pelo método *perforator*.

3. MATERIAL E MÉTODOS

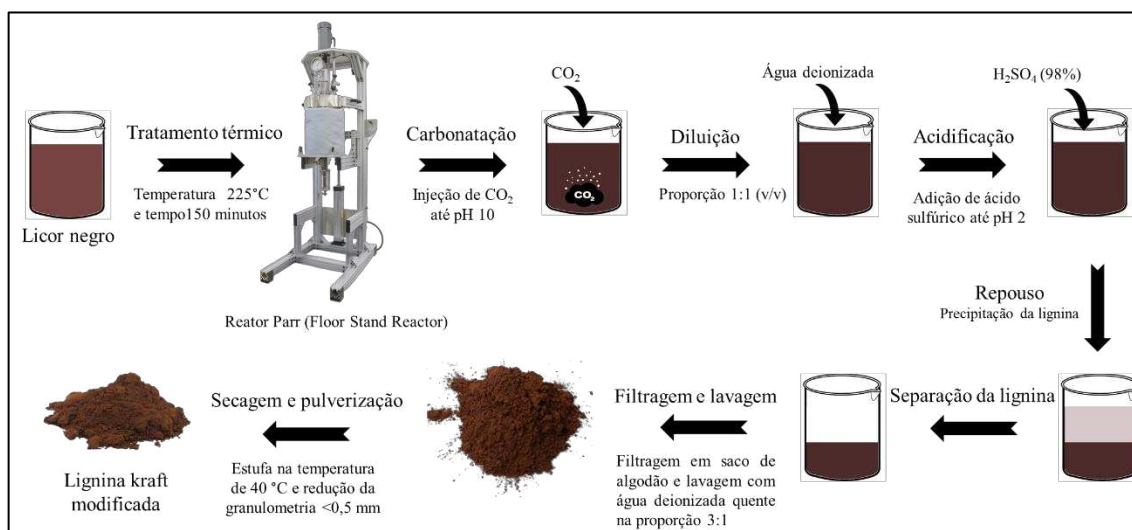
3.1. Tratamento térmico do licor negro e extração da lignina kraft

O licor negro kraft de eucalipto oriundo de uma fábrica de polpa celulósica, com teor de sólidos de 51%, foi tratado termicamente em digestor Parr na temperatura de 225°C durante 150 minutos, de acordo com a metodologia proposta por Demuner *et al.* (2021). Em seguida foi realizado o processo de carbonatação, onde injetou-se CO₂ no licor negro até atingir pH 10.

Para etapa de acidificação, o licor negro foi diluído com água deionizada na proporção 1:1 (v/v) e adicionou-se ácido sulfúrico até a solução atingir pH 2. Posteriormente, o licor foi deixado em repouso, por aproximadamente 48 horas, até que a lignina precipitada decantasse e permanecesse no fundo do recipiente.

A lignina precipitada foi separada, filtrada em tecido de algodão e lavada com água deionizada quente (60°C) na proporção 3:1, volume de água para o volume de licor acidificado. A lignina foi seca em estufa na temperatura de 40°C até massa constante. Para homogeneizar a granulometria, a lignina foi pulverizada em um pulverizador da Marca Fritsch em uma rotação de 40 rpm por 5 minutos, até atingir a granulometria menor que 0,5 mm. As etapas do tratamento térmico e precipitação da lignina são descritas na Figura 1.

Figura 1 - Sequência do processo de tratamento térmico e precipitação da lignina.



Fonte: O autor.

3.2. Caracterização química da lignina

Para caracterização da lignina foram realizadas as seguintes análises: lignina solúvel, insolúvel e total, carboidratos, cinzas, composição química elementar, Pi-CG/EM e teor de umidade.

O teor de lignina total foi obtido por meio da quantificação da lignina solúvel e lignina insolúvel, de acordo com as normas TAPPI UM 250 e TAPPI T 222 om-02, respectivamente.

A quantificação dos carboidratos foi realizada segundo a norma SCAN CM 71:09.

A composição elementar foi obtida a partir das análises realizadas no equipamento CHNS-O modelo LECO. Foi utilizado o módulo TruSpec CHNS Micro para mensurar as

porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O oxigênio foi calculado por diferença.

O teor de cinzas foi obtido de acordo com a norma Tappi T211 om-97 (1998).

O teor de umidade da lignina foi quantificado de acordo com a norma TAPPI T 264 om-88.124

Para pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM), a lignina kraft extraída do licor negro sem pré-tratamento e tratado termicamente foi utilizada para quantificar a relação lignina S/G e os produtos degradados, de acordo com a metodologia descrita por Demuner *et al.* (2021). Os compostos foram identificados a partir da comparação com a biblioteca do GC-MS (Willey e NIST) e com dados da literatura (Barbosa *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2016; Demuner *et al.*, 2021). A análise foi feita em triplicata e foram analisados os 60 picos de maior área. A relação S/G foi obtida a partir da divisão das porcentagens da área de lignina do tipo siringil (S) pela área da lignina do tipo guaiacil (G).

3.3. Síntese das formulações adesivas

Para as sínteses das formulações adesivas foram utilizados formaldeído (30,03 g/mol) diluído a 37%, ureia em grânulos (60,06 g/mol) e lignina kraft tratada termicamente. Para ajuste do pH durante a síntese dos adesivos foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH) diluído à 20% e ácido fórmico (CH₂O₂) diluído à 30%.

3.4. Adesivo ureia-formaldeído

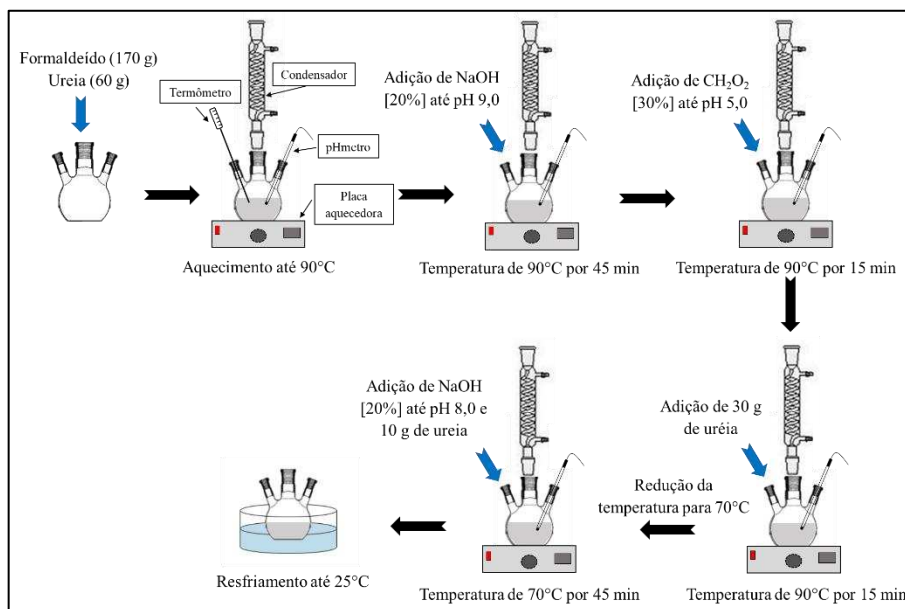
A síntese do adesivo ureia-formaldeído foi realizada seguindo a metodologia proposta por Ferreira (2017), conforme a Figura 2.

O adesivo foi sintetizado em um balão tritubulado de fundo chato de 500 ml. Utilizou-se inicialmente 60 gramas de ureia e 170 gramas de formaldeído. O balão com a mistura foi levado para uma capela de fluxo laminar, equipado com um condensador e termômetro, sob uma placa aquecedora com agitação mecânica constante.

A mistura foi aquecida até atingir a temperatura de 90°C, quando foi adicionado NaOH até alcançar pH 9,0 deixando nesta condição por 45 minutos. Em seguida, o pH foi ajustado para 5,0 com ácido fórmico, mantendo na temperatura de 90°C por 15 minutos. Após, foi adicionado 30g de ureia continuando na temperatura de 90°C por mais 20 minutos. No final da etapa anterior a temperatura foi reduzida até atingir 70 °C, o pH ajustado para 8 com NaOH e adicionado 10 g de ureia, permanecendo por 45 minutos a 70°C. Por fim, o balão foi retirado

da placa aquecedora e transferido para um recipiente com gelo para resfriamento até a temperatura de 25°C. A razão molar final de formaldeído:ureia foi de 1,26:1,0.

Figura 2 – Esquema da síntese do adesivo de ureia-formaldeído.

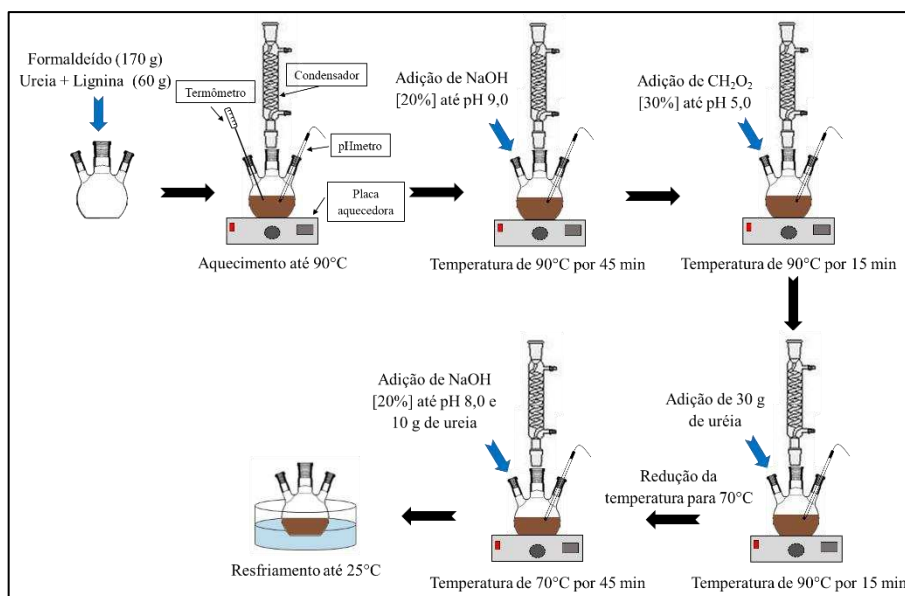


Fonte: O autor.

3.5. Adesivo lignina-ureia-formaldeído

Para os adesivos modificados com lignina, a massa total de ureia utilizada na síntese foi substituída por 0,5; 1,0 ou 2,0% de lignina. Esses percentuais de substituições foram definidos a partir de testes preliminares. A lignina foi adicionada no início da síntese, junto com a ureia e o formaldeído, em substituição a massa inicial de ureia (60g) utilizada na síntese, nas diferentes proporções testadas, conforme a Figura 3. As etapas seguintes da síntese seguiram a metodologia adaptada de Ferreira (2017).

Figura 3 – Esquema da síntese do adesivo de lignina-ureia-formaldeído



Fonte: O autor.

3.6. Caracterização dos adesivos sintetizados

A caracterização dos adesivos foi realizada a partir da determinação do teor de sólidos, viscosidade, pH, tempo de gelatinização, tempo de trabalho e tempo de armazenamento.

O teor de sólidos foi quantificado de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (2013). Uma amostra de 2g foi pesada em uma placa de petri e levada para estufa na temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até a massa constante, o teor de sólidos foi calculado pela diferença de massa inicial e final da amostra, foi feito em triplicata.

A determinação do pH foi realizada em pHmetro digital segundo a norma ASTM E70-07 (ASTM, 2015). As medições foram feitas em aproximadamente 150 ml da formulação adesiva e na temperatura de aproximadamente 25°C .

A viscosidade dos adesivos foi obtida de acordo com a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (ASTM, 1998). Utilizando-se o viscosímetro Brookfield-LV (cp), com haste número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100.

O tempo de gelatinização foi mensurado conforme a norma ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999). Utilizou-se amostras de 1g de adesivos, que foram pesadas em tubos de ensaio e submersos em glicerina na temperatura de 180°C . Com o auxílio de uma haste de vidro e de um cronômetro, foi determinado o tempo de polimerização do adesivo com a adição de 2% catalisador sulfato de amônia (solução a 20% m/v).

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado de acordo com Carneiro (2006). Foi adicionado 2% de sulfato de amônio (20% m/v) no adesivo e contabilizado o tempo gasto para o adesivo atingir a viscosidade de 10.000 cP.

O tempo de armazenamento foi obtido medindo diariamente a viscosidade do adesivo até a viscosidade máxima de 10.000 cP e contabilizado o número de dias.

3.7. Produção das Juntas coladas de madeira

Juntas coladas com lâminas de madeira de pinus foram produzidas. As lâminas foram preparadas com dimensões de 0,65 de espessura; 9,0 de largura e 40,0 cm de comprimento. A colagem foi realizada utilizando uma gramatura de 250 g.m² de adesivo em face dupla. Após a aplicação do adesivo, as lâminas foram pré-prensadas a frio por quatro minutos e em seguida prensadas em prensa hidráulica na temperatura de 180°C e pressão de 12 kgf/cm², durante 8 minutos. Posterior a prensagem, as lâminas coladas foram acondicionadas em câmara climática, com temperatura de 20 ± 2°C e umidade relativa de 65 ± 3%, até atingir massa constante.

3.8. Teste de resistência mecânica ao cisalhamento

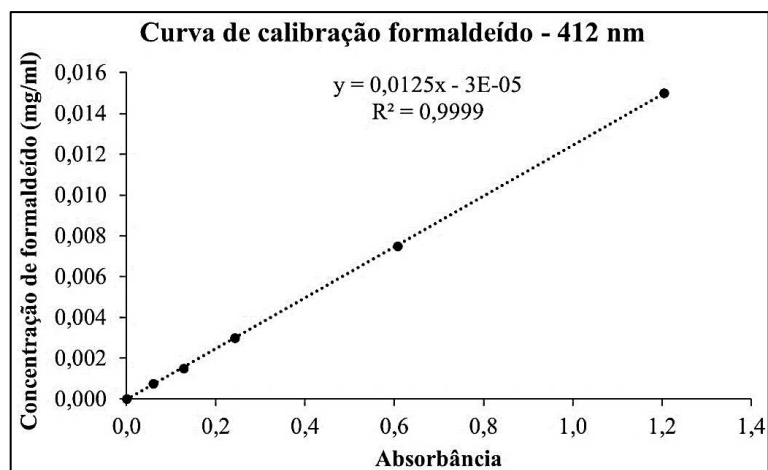
Para a caracterização mecânica do adesivo foram confeccionados corpos de prova nas dimensões de 1,3 cm de espessura; 2,54 cm de largura e 8,26 cm de comprimento. A determinação da resistência ao cisalhamento na condição seca, foi realizada de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

Os corpos de prova oriundos das juntas coladas, também, foram ensaiados na condição de 90% de umidade relativa. Para tanto, esses permaneceram em câmara climática com controle de temperatura (20 ± 3°C) e umidade de 90 ± 5%, durante 24 horas. Após, os corpos de prova foram retirados e realizado o ensaio de resistência ao cisalhamento.

Também, determinou a resistência ao cisalhamento das juntas coladas com as diferentes formulações adesivas em condição úmida, após duas e vinte e quatro horas de imersão em água, de acordo com os procedimentos da norma NBR 12466-1 (ABNT, 2006)

3.9. Determinação do teor de formaldeído emitido

A metodologia empregada para a determinação da emissão de formaldeído dos painéis foi baseada no procedimento descrito na NBR 14810-2 (ABNT, 2018), para o método *perforator*. Foi utilizada a curva de calibração para determinação de formaldeído (Figura 4), obtida de acordo com o descrito na norma NBR 14810-2 (ABNT, 2018).

Figura 4 – Curva de calibração para determinação de formaldeído

Fonte: O autor

Para a realização do teste foram confeccionados corpos de prova nas dimensões 25 x 25 mm. O teste foi realizado em duplicada pelo método *perforator*, onde o formaldeído livre é removido do painel a partir do uso de um extrator conforme a Figura 5, à base de tolueno (solvente).

Figura 5 – Extrator de formaldeído - método *perforator*

Fonte: O autor.

Para a quantificação foram adicionados 1000 ml e 100 ml de água deionizada no *perforator* e no dispositivo de absorção de gás (frasco Erlenmeyer), respectivamente. Foram

adicionados $110 \pm 0,1$ g de corpos de prova (2,5 x 2,5 cm) e 600 ml de tolueno em um balão de fundo redondo de 1000 ml. O balão foi conectado ao equipamento e ligado a chapa aquecedora e ao sistema de resfriamento. A extração teve duração de 2h, com o refluxo de tolueno entre 70 a 90 gotas por minutos.

No final da extração, foi utilizado um balão de 2000 ml para coletar a água do *perforator* e do dispositivo de absorção de gás (frasco Erlenmeyer), o volume foi completado com água deionizada. Posteriormente, foi coletada uma alíquota de 10 ml da amostra da água extraída, a qual foi transferida para um balão de 50 ml, juntamente com 10 ml de acetilacetona 0,4% e 10 ml de acetato de amônio 20%. A solução foi homogeneizada e levada para o banho termostaticado na temperatura de 60°C durante 10 minutos e em seguida foi deixada em repouso, sem contato com a luz, durante 1 hora. Foi realizada a leitura da absorbância em um espectrofotômetro UV-VIS, no comprimento de onda de 412 nm. O teor de formaldeído emitido foi calculado de acordo com a equação (1).

$$TF = \frac{(As - Ab) \times f \times (100 + U) \times 2000}{mh} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

TF: Teor de formaldeído (mg/100g de amostra)

As: Absorbância da solução analisada

Ab: Absorbância do branco (água deionizada)

f: Fator de conversão da curva (mg/ml)

U: Teor de umidade dos corpos de prova (%)

mh: Massa da amostra utilizada na extração (g)

3.10. Delineamento Experimental

O experimento foi instalado segundo um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), composto pelos adesivos lignina-ureia-formaldeído com 3 porcentagens de substituições de lignina (0,5; 1,0 e 2,0 %) e ureia-formaldeído (testemunha). Sendo realizadas três repetições para cada formulação adesiva.

Para todas as análises, os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Posteriormente, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando observadas diferenças significativas, as médias foram comparadas entre si por meio do teste de Tukey, a 95% de

probabilidade. Também foi utilizado o teste Dunnett, a 95% de probabilidade, para comparar os tratamentos com a testemunha, ambos utilizando o software Statistica Statsoft 7.0.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização da lignina

As ligninas sem pré-retratamento e modificada termicamente tiveram teor de umidade de 8,0% e 7,6%, respectivamente. Na Tabela 1 estão os valores médios das propriedades da lignina extraída do licor negro sem pré-tratamento (testemunha) e tratado termicamente, quanto a porcentagem de lignina, carboidratos, teor de cinzas e composição elementar.

Tabela 1 – Caracterização da lignina kraft

Propriedades	Lignina	
	Testemunha	Modificada termicamente
Lignina Solúvel (%)	8,67	11,41
Lignina Insolúvel (%)	82,66	81,77
Lignina Total (%)	91,26	93,56
Carboidratos (%)	2,2	0,00
Teor de Cinzas (%)	6,93	2,84
Análise Elementar (%)	C	58,2
	H	5,44
	N	2,13
	S	4,24
	O	29,99

Fonte: O autor

A lignina proveniente do licor negro tratado termicamente teve um valor de lignina total de 93,56%, sendo 11,41% lignina solúvel e 81,77% lignina insolúvel. Houve aumento da proporção de lignina solúvel da lignina modificada termicamente (11,41%) em comparação com a lignina sem pré-tratamento (8,67%). Isto pode ser explicado pela redução da massa molar e aumento na quantidade de grupos fenólicos livres, características que aumentam a reatividade e solubilidade da lignina (Jääskeläinen *et al.*, 2017; Demuner *et al.*, 2021).

Nota-se que o tratamento térmico foi capaz de degradar todo o conteúdo de carboidratos presentes no licor negro, resultando em uma lignina com maior pureza em comparação com a testemunha (2,2%). Os polissacarídeos são degradados quando expostos a temperaturas elevadas em ambiente alcalino (presença de íons hidróxido), devido a clivagem de ligações

glicosídicas, o que resulta na formação de novos grupos terminais que sofrem reações de peeling, reduzindo o conteúdo de polissacarídeos (Tiainen, 2016).

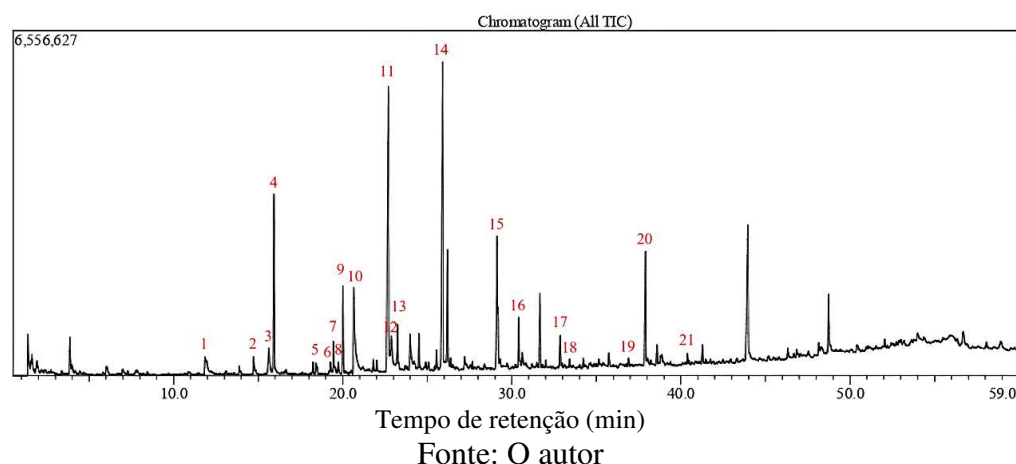
O teor de cinzas da lignina sem pré-tratamento foi de 6,93% enquanto da lignina modificada termicamente foi 2,84%, ou seja, redução de 59%. As ligninas técnicas produzidas, são obtidas por condições relativamente severas e contêm impurezas, como sais metálicos e enxofre, oriundos principalmente dos inorgânicos presentes no licor negro e dos reagentes utilizados para a precipitação da lignina (Ponnudurai *et al.*, 2024). Essas impurezas presentes em sua estrutura podem inviabilizar seu uso ou até mesmo impedir a ação de catalisadores (Kumar *et al.*, 2019). Sendo imprescindível a utilização de uma lignina com baixo teor de cinzas para aplicações em adesivos e produtos químicos.

Os valores médios de composição química elementar para a lignina kraft, sem tratamento térmico, obtidos neste estudo foram de C 58,2; H 5,44; N 2,13; S 4,24 e O 29,99%. Os valores da testemunha foram semelhantes ao encontrado por Friederici *et al.* (2022) para lignina kraft: C 58,9%, H 6,2%, N 0,2%, S 1,3% e O 33,4%. O tratamento térmico do licor negro antes da precipitação da lignina promoveu um incremento de 12% (66,20%) no teor de carbono da lignina tratada termicamente. Por outro lado, uma redução nos teores de H, N e O para 4,77; 0,12 e 27,05%, respectivamente. Esta redução indica que o tratamento térmico do licor negro antes da extração da lignina foi capaz de promover a desmetilação e desmetoxilação da lignina, tornando-a mais reativa (Demuner *et al.*, 2021).

4.2. Análise dos constituintes da lignina por Pi-CG/EM

O cromatograma de íons totais obtido da análise Pi-CG/EM é mostrado na Figura 6, evidenciando os picos dos compostos presentes na lignina modificada termicamente.

Figura 6 – Cromatogramas de íons totais da lignina modificada termicamente



O estudo Pi-CG/EM permite a análise dos principais grupos de compostos liberados durante a decomposição da lignina (Wa, drzyk al., 2021). Neste estudo foram encontrados 21 compostos, classificados de acordo com o tipo de lignina, fenol (H), catecol (Ca), guaiacil (G) e siringil (S) (Tabela 2).

Tabela 2 – Distribuição de produtos fenólicos da pirólise da lignina

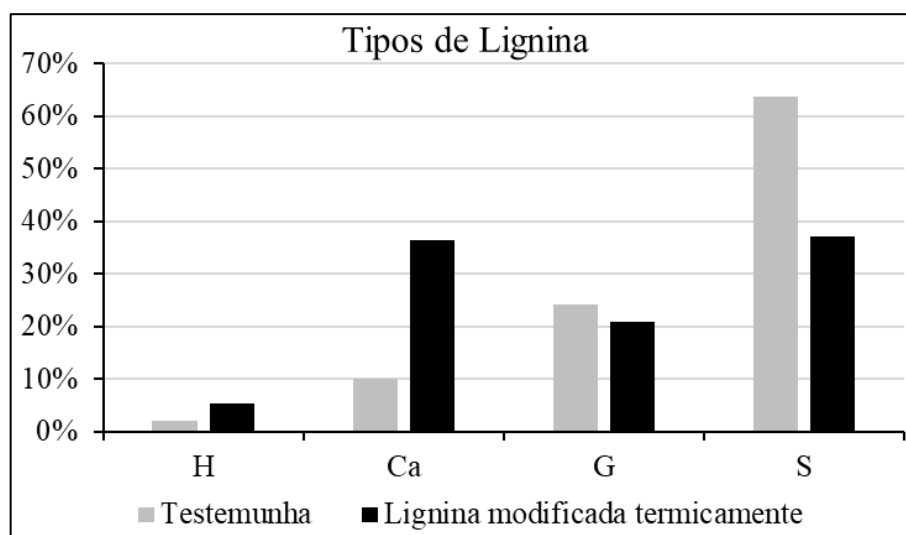
N° do pico	Tempo de retenção	Composto	Origem	Massa dos fragmentos	Área (%)	
					Testemunha	Modificada termicamente
1	11.860	Fenol	H	94/93/66/55	0,39	0,72
2	14.730	<i>o</i> -Cresol	H	109/108/79/51	0,44	0,54
3	15.635	<i>p</i> -cresol	H	108/90/79/53	0,29	1,48
5	18.415	2,4-Dimetilfenol	H	122/107/91/77/51	–	0,33
6	19.265	3,5-Dimetilfenol	H	122/107/79/77/53	–	0,39
4	15.935	Guaiacol	G	124/109/81/65/53	5,95	5,77
7	19.450	3-MetilGuaiacol	G	138/123/106/95/77	0,87	0,98
9	20.010	4-Metilguaiacol	G	138/123/106/95/67	3,40	2,69
8	19.740	5-MetilGuaiacol	G	138/123/95/67/55	–	0,33
13	23.245	4-Etilguaiacol	G	152/137/122/109	1,53	1,52
–	23.861	4-Vinilguaiacol	G	150/135/107/77	3,00	–
–	24.395	3-Metoxi-5-metilfenol	G	151/198/109/77/55	0,34	–
–	25.729	4-Propilguaiacol	G	166/137/122/94/77	0,33	–
–	27.107	4-Propenilguaiacol	G	164/149/131/103/	0,90	–
16	30.410	4-Acetilguaiacol	G	166/151/123/108	0,95	1,72
18	33.420	4-Propanoneguaiacol	G	180/165/151/123	0,39	0,32
10	20.650	Catecol	Ca	110/92/65/64	–	5,64
11	22.700	3-Metoxicatecol	Ca	140/125/97/93/79	5,43	14,28
12	22.875	4-Metilcatecol	Ca	124/107/95/78/51	–	3,31
14	25.910	Siringol	S	154/139/124/111	19,32	12,87
–	27.009	1,2,3-Trimetoxi-5-metilbenzeno	S	182/167/139/107	0,34	–
15	29.125	4-Metilsiringol	S	168/153/125/107	–	4,81
17	32.860	4-Vinilsiringol	S	180/165/137	7,21	1,15
–	35.134	Siringaldeído	S	182/167/153/139	3,25	–
19	36.905	4-Propenilsiringol	S	194/179/151/131	1,87	0,28
20	37.905	4-Acetilsiringol	S	196/181/153	4,07	4,19
21	40.390	Propanonesiringol	S	210/181/153	1,57	0,29

Fonte: O autor

As frações de lignina extraídas do licor negro tratado termicamente foram diferentes das obtidas apenas para a lignina extraída do licor negro sem pré-tratamento (testemunha). Com o aumento da lignina do tipo fenol de 2,08% para 5,44%, da lignina catecol de 10,06% para

36,52% e redução das ligninas do tipo guaiacil de 24,21% para 20,96% e siringil de 63,65% para 37,09%, evidenciando a efetividade do tratamento na promoção da desmetilação e desmetoxilação da lignina kraft (Figura 7). A relação S/G da testemunha foi de 2,62, enquanto a lignina modificada termicamente teve redução neste valor, tendo uma relação S/G de 1,76.

Figura 7 – Percentuais médios do tipo de lignina



Onde: H = lignina do tipo fenol; Ca = lignina do tipo catecol; G = lignina do tipo guaiacil; S = lignina do tipo siringil. Fonte: O autor.

A desmetilação e desmetoxilação da lignina são capazes de remover os grupos CH_3 e OCH_3 da lignina, substituindo-os por grupos hidroxílicos ($-\text{OH}$) mais reativos (Freitas et al., 2019). A desmetoxilação da lignina siringil produz lignina do tipo guaiacil, enquanto a desmetilação e desmetoxilação da lignina do tipo guaiacil produz ligninas do tipo catecol e fenol, respectivamente (Ma et al., 2024).

Sendo assim, o tratamento térmico do licor negro produziu uma lignina com grupos hidroxilas fenólicas mais acessíveis e em maior quantidade, melhorando a reatividade da molécula, fundamentais para aplicações em adesivos termofixos (Sawamura et al., 2017; Venkatesagowda, 2019; Zhen et al., 2021). Logo, espera-se que a lignina kraft de eucalipto obtida a partir do licor negro tratado termicamente possa ser utilizada com maior efetividade na síntese de adesivos em comparação à lignina kraft sem tratamento.

4.3. Propriedades dos adesivos

Na Tabela 3 estão os valores médios das propriedades das formulações adesivas. A análise de variância indicou efeito significativo das porcentagens de substituição de ureia pela

lignina somente na propriedade de viscosidade e tempo de trabalho. Não houve influência da substituição de ureia por lignina no teor de sólidos, pH e tempo de gelatinização, além disso, essas propriedades não diferiram significativamente da testemunha.

Tabela 3 – Valores médios de viscosidade, teor de sólidos, pH, tempos de gelatinização e tempo de trabalho dos adesivos

Formulação adesiva	Propriedades dos adesivos				
	Viscosidade (cP)	Teor de sólidos (%)	pH	Tempo de gelatinização (s)	Tempo de trabalho (h)
LUF 0,5%	1130 ^(34,64) a*	50,58 ^(0,39) ns	7,69 ^(0,30) ns	34 ^(1,53) ns	03:49 ^(0,52) b*
LUF 1,0%	475 ^(5,00) c*	49,46 ^(0,47) ns	7,82 ^(0,03) ns	36 ^(2,08) ns	12:06 ^(0,43) a*
LUF 2,0%	557 ^(16,07) b*	50,95 ^(0,37) ns	8,09 ^(0,01) ns	38 ^(2,65) ns	00:16 ^(0,61) c*
UF (testemunha)	167 ^(11,55)	50,71 ^(0,51)	7,90 ^(0,04)	37 ^(0,58)	21:57 ^(0,55)

Onde: UF = Adesivo de ureia-formaldeído; LUF = Adesivo de lignina-ureia-formaldeído, com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% de lignina. Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

As formulações produzidas com lignina tiveram valores de viscosidade superiores ao adesivo ureia-formaldeído. O adesivo LUF 0,5% teve o maior valor de viscosidade (1130 cP), com aumento superior a 6 vezes em relação ao adesivo UF. Em um estudo realizado por Luckman *et al.* (2021) também foi observado o aumento de até 7 vezes na viscosidade do adesivo ureia-formaldeído com a adição de lignina kraft, o que pode estar relacionado às ligações cruzadas formadas entre lignina e formaldeído. A viscosidade do adesivo é um parâmetro importante, pois pode limitar a sua utilização devido a dificuldades de aplicação, penetração na estrutura da madeira e formação da linha de cola (Luckman *et al.*, 2021).

Para os adesivos LUF 1,0% e LUF 2,0% a viscosidade reduziu em relação aos produzidos com 0,5% de lignina tratada termicamente, provavelmente porque com a maior substituição da lignina, parte não reagiu com o formaldeído, não formando um pré-polímero, ficando essa em suspensão na solução adesiva. Vale salientar que não houve alteração na razão molar dos componentes da formulação adesiva em função de não ter a massa molecular da lignina.

O teor de sólidos não teve influência das porcentagens de lignina adicionadas na síntese, com isso as formulações adesivas com lignina tiveram valor médio de 50,33%. Além disso, não teve diferença estatística entre os tratamentos e a testemunha para esta propriedade. O teor de

sólidos está associado a quantidade de material que formará a linha de cola no painel após a prensagem, com a evaporação da água, responsável pela transferência de tensões entre a madeira e linha de cola (Iwakiri, 2005; Lopes, 2022). Sendo assim, a adição de lignina no adesivo de ureia-formaldeído não causou alterações significativas nesta propriedade, tendo valores semelhantes ao teor de sólidos do adesivo UF convencional.

O pH também não foi influenciado pelas porcentagens de lignina, o valor médio para os adesivos com lignina foi de 7,86. O resultado pode estar relacionado ao ajuste do pH para 8,0 realizado na última etapa da síntese das formulações adesivas. Os adesivos a base de ureia possuem a característica de curarem em condições ácidas, ou seja, a síntese de um adesivo ácido poderia ocasionar baixo tempo de vida útil e pré-cura, afetando as funções de movimento e mobilidade dos adesivos e a resistência mecânica da colagem (Luckman *et al.*, 2021).

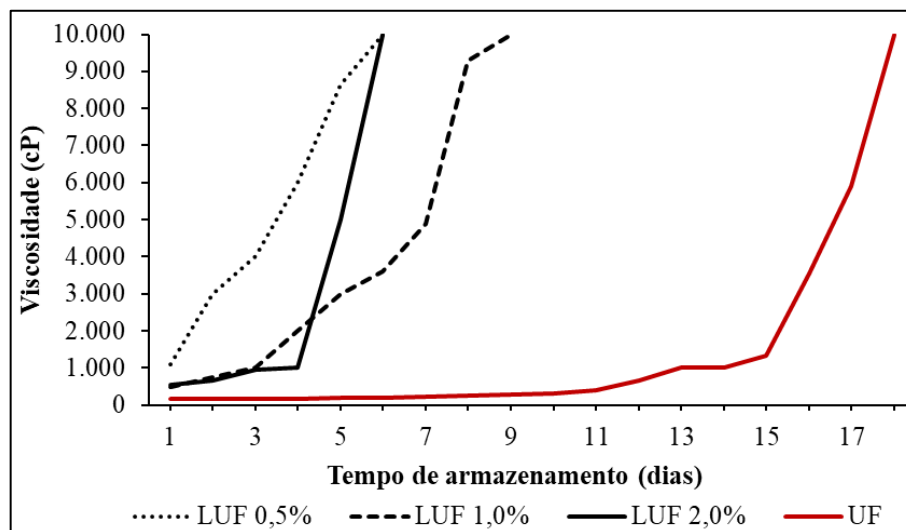
Nota-se que não houve diferença significativa entre as porcentagens de adição de lignina, para a propriedade de tempo de gelatinização. Além disso, não houve diferença estatística entre as formulações com lignina e o adesivo de ureia-formaldeído. O tempo de gelatinização médio para as formulações com lignina foi de 36 segundos. Esta propriedade está relacionada com a reatividade do adesivo, que irá influenciar no tempo de prensagem e na produtividade da fábrica (Ferreira, 2017). Sendo assim, a obtenção de valores de tempo de gelatinização dos adesivos com lignina próximos ao adesivo ureia-formaldeído favorece a sua aplicação industrial.

O tempo de trabalho foi influenciado negativamente pela lignina, com a tendência de redução desta propriedade em comparação com o adesivo ureia-formaldeído. Os adesivos sintetizados com 2% de lignina tiveram o menor tempo de trabalho. A presença dos grupos hidroxilas fenólicas presentes na estrutura da lignina contribuiu para o aumento da realização de ligações de hidrogênio no polímero, potencializando a reação com as outras substâncias da formulação e acelerando a polimerização dos adesivos (Lopes, 2022). Adesivos com tempo de trabalho longo exige um tempo de prensagem maior, por outro lado, tempo de prensagem curto pode dificultar a aplicação e as funções de movimento e mobilidade do adesivo na madeira, ocasionando a redução da resistência mecânica da colagem (Cunha, 2016; Ferreira, 2017).

Foi estudado também o tempo de armazenamento do adesivo, para mensurar o tempo entre a fabricação e a perda da sua utilidade, devido a alterações nas suas propriedades físico-químicas, como a elevada viscosidade. Os adesivos aumentam a viscosidade durante o armazenamento, devido a continuação das reações de polimerização (Selakjani *et al.*, 2021). Os adesivos com lignina tiveram o menor tempo de armazenamento, que o adesivo de ureia-

formaldeído. Na Figura 8 são apresentados os tempos médios de armazenamento de cada adesivo produzido.

Figura 8 – Valores médios do tempo de armazenamento das formulações adesivas



Onde: UF = Adesivo de ureia-formaldeído; LUF = Adesivo de lignina-ureia-formaldeído, com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% de lignina. Fonte: O autor.

A viscosidade inicial do adesivo é um dos fatores que podem afetar o seu tempo de armazenamento, sendo inversamente proporcional a este (SILVA, 2015). A lignina extraída do licor negro tratado termicamente favoreceu as reações de polimerização do adesivo, devido a maior quantidade de grupos funcionais disponíveis para fazer ligações com o formaldeído. Como isso, as formulações com a lignina tiveram as maiores viscosidades iniciais, indicando uma maior polimerização inicial do adesivo. Deste modo, reduzindo o tempo necessário para o adesivo atingir a viscosidade limite (10.000 cP).

Ridho *et al.* (2024) observaram redução no tempo de armazenamento do adesivo ureia-formaldeído com a adição de nanolignina durante a síntese adesiva. Segundo esses autores, o aumento da viscosidade do adesivo com adição de lignina é maior durante o armazenamento, devido a sua maior reatividade com monômeros, oligômeros, polímeros e formaldeído livre presentes na solução adesiva, resultando em uma vida útil mais curta que os adesivos UF.

4.4. Propriedades mecânicas das juntas coladas

Na Tabela 4 são dispostos os valores médios de resistência ao cisalhamento para as formulações adesivas sintetizadas. A resistência ao cisalhamento foi avaliada na condição a seco, expostos a 90% de umidade relativa e após imersão em água por 2 e 24 horas.

Tabela 4 – Valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas

Formulação adesiva	Resistência ao cisalhamento (Mpa)			
	Seca	90% de umidade relativa	2h de imersão em água	24h de imersão em água
LUF - 0,5%	2,94 ^(0,27) a*	2,88 ^(0,35) a*	2,76 ^(0,73) a*	2,62 ^(0,51) a*
LUF - 1,0%	2,71 ^(0,25) b*	2,69 ^(0,28) ab ^{ns}	2,58 ^(0,55) ab ^{ns}	2,37 ^(0,25) ab*
LUF - 2,0%	2,66 ^(0,30) b*	2,61 ^(0,32) b ^{ns}	2,41 ^(0,42) b ^{ns}	2,18 ^(0,30) b*
UF (testemunha)	2,44 ^(0,24)	2,44 ^(0,50)	2,29 ^(0,36)	1,90 ^(0,36)

Onde: UF = Adesivo de ureia-formaldeído; LUF = Adesivo de lignina-ureia-formaldeído, com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% de lignina. Médias seguidas da mesma letra minúscula nas colunas, para a mesma condição de umidade dos corpos de prova, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e “ns” indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

Para a resistência ao cisalhamento, na condição seca, a formulação adesiva LUF 0,5% foi 17% mais resistente que a testemunha (ureia-formaldeído) e significativamente superior as formulações produzidas com 1 e 2% de lignina. Resultado semelhante foi encontrado por Boussetta *et al.* (2021), que adicionaram lignina ao adesivo ureia-formaldeído para colagem de painéis de partículas. Estes autores observaram aumento de até 6% na resistência de ligação, devido a reação entre grupos funcionais presentes na estrutura da lignina com o formaldeído.

As resistências ao cisalhamento das juntas coladas expostas a umidade relativa de 90% e imersas em água por 2 e 24 horas tiveram tendências similares em relação aos diferentes percentuais de lignina utilizada na síntese. Tendo o adesivo LUF 0,5% maior resistência, no entanto, não diferiu da formulação LUF 1,0%, que por sua vez, não diferiu da formulação LUF 2%, a qual teve menor resistência.

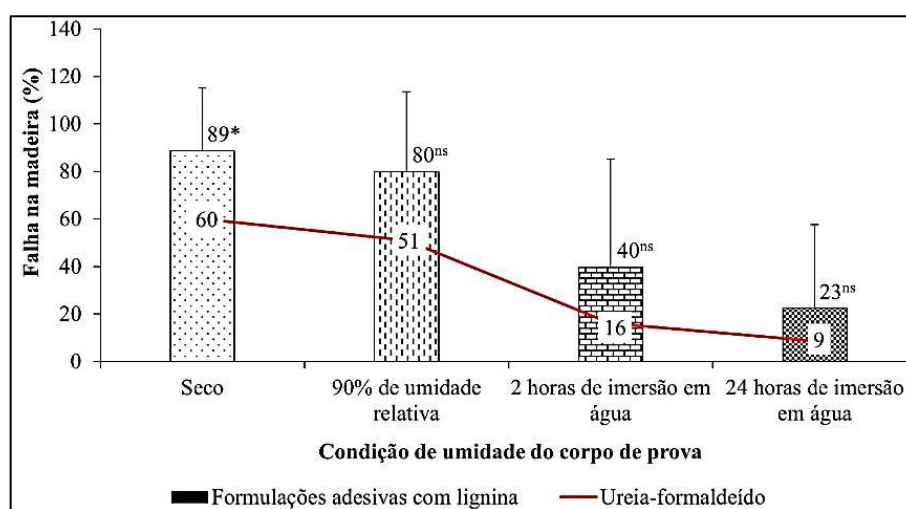
Para as condições de 90% de umidade relativa e 2 horas de imersão em água, a resistência dos adesivos LUF 1% e LUF 2% foram estatisticamente iguais ao adesivo ureia-formaldeído (testemunha). A formulação com 0,5% de lignina teve valor médio de resistência ao cisalhamento significativamente superior à testemunha, para estas condições. Além disso, para o cisalhamento na condição de 24 horas imersão em água, todas as formulações com lignina foram superiores ao adesivo ureia-formaldeído.

De acordo com Lopes (2022) a lignina pode bloquear os 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. Sendo assim, a adição

de lignina teve efeito positivo na resistência ao cisalhamento, em todas as condições de umidade analisadas, contribuindo para o melhor desempenho destes adesivos.

Na Figura 9 são apresentados os valores de porcentagem de falha na madeira para todas as formulações adesivas produzidas. De modo geral, não houve efeito significativo das porcentagens de lignina (0,5, 1,0 e 2,0%) na porcentagem de falha madeira, para todas as condições de umidade analisadas. Os valores médios obtidos foram 89, 80, 40 e 23%, para as condições de cisalhamento a seco, expostos a 90% de umidade relativa, 2 e 24 horas de imersão em água, respectivamente.

Figura 9 – Valores médios de porcentagem de falha na madeira, na condição condições de umidade analisadas, de juntas coladas com os adesivos produzidos



Onde: * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). As barras no topo do gráfico de coluna representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

Para a porcentagem de falha na madeira, apenas a condição de cisalhamento a seco teve diferente estatística entre as formulações adesivas com lignina e o adesivo ureia-formaldeído. Entretanto, para as demais condições de umidade, apesar de não ter havido diferença significativa, os adesivos com lignina tiveram valores médios de porcentagem de falha na madeira superiores a testemunha, em 36% na condição de 90% de umidade relativa, 60% para condição de 2 horas imersão em água e 61% para a condição de 24h de imersão em água.

Boussetta *et al.* (2021) encontraram valores de falha na madeira para o adesivo lignina-ureia-formaldeído entre 70 e 95%, semelhante ao encontrado neste estudo na condição de cisalhamento a seco. Os autores também observaram que, de modo geral, a resistência de ligação e a falha da madeira são reduzidas com o aumento da adição de lignina ao adesivo ureia-

formaldeído. O que pode estar relacionados a ocorrência de maior agregação da lignina, gerando uma interface indesejável entre as partículas e o adesivo, levando a baixa adesão em painéis de aglomerado (Boussetta *et al.*, 2021).

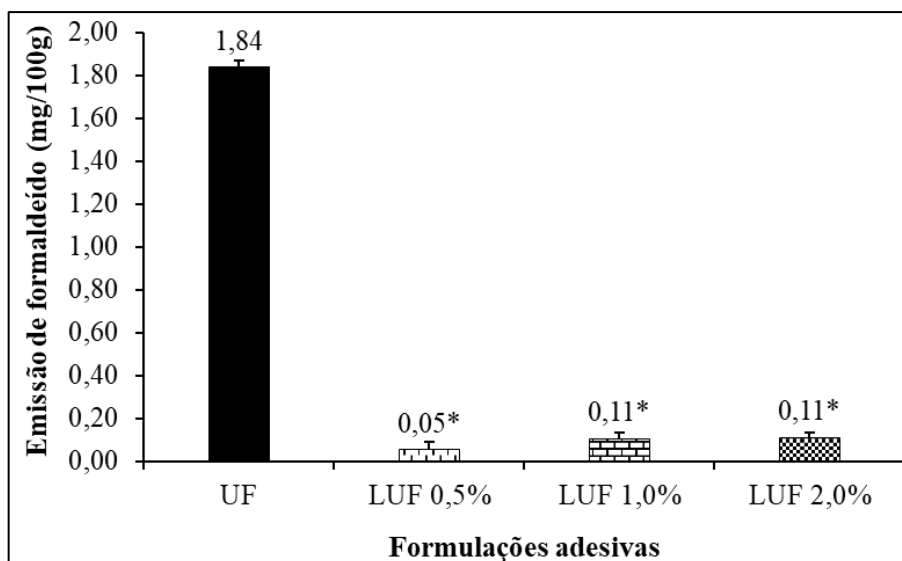
Os valores obtidos neste estudo para falha na madeira estão seguindo o mesmo comportamento dos valores observados para resistência ao cisalhamento. De modo geral, os adesivos com adição de lignina tiveram maiores valores médios de resistência ao cisalhamento e maiores percentuais de falha na madeira, em comparação ao adesivo ureia-formaldeído. Evidenciando, que a adição de lignina favoreceu a resistência da colagem, resultando em falha principalmente na madeira e não no adesivo.

A análise da porcentagem de falha na madeira é uma forma de avaliar a qualidade da colagem, uma vez que podemos inferir sobre o adesivo e a madeira utilizada. De acordo com a norma ASTM D2559 e D5771, as juntas coladas devem apresentar pelo menos 75 e 60% de falha na madeira, considerando o uso estrutural e não estrutural, respectivamente (ASTM, 2000). As formulações adesivas com lignina obtiveram valores superiores ao limite estipulado pelas normas, na condição seca e a 90% de umidade relativa, podendo ser empregados para aplicações estrutural e não estrutural nestas condições.

4.5. Quantificação da emissão de formaldeído

Os valores de emissão de formaldeído livre obtidos para cada formulação adesiva estão na Figura 10. Não houve diferença estatística entre as porcentagens de lignina adicionada (0,5; 1,0 e 2,0%). No entanto, a emissão de formaldeído dos adesivos com lignina-ureia-formaldeído foi estatisticamente inferior ao adesivo ureia-formaldeído. Podemos observar que, a lignina modificada termicamente adicionada ao adesivo ureia-formaldeído reduziu drasticamente a emissão de formaldeído das juntas coladas produzidas, resultando em redução de até 97%.

Figura 10 – Valores médios da emissão de formaldeído das formulações adesivas.



Onde: UF = Adesivo de ureia-formaldeído; LUF = Adesivo de lignina-ureia-formaldeído, com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% de lignina. As barras no topo do gráfico de colunas são os desvios padrão. * indica diferença significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$).
Fonte: O autor.

A adição de lignina ao adesivo promoveu uma drástica redução na emissão de formaldeído em relação a testemunha. A lignina modificada termicamente, por ter maior porcentagem de ligninas do tipo fenol (H) e catecol (Ca), que não possuem grupos metoxílicos ligados ao anel aromático, tem menor impedimento histérico e mais sítios livres para reagir, o que aumenta a sua reatividade (Wang *et al.*, 2023). Logo, a utilização da lignina modificada termicamente, promoveu uma maior interação com o formaldeído, bloqueando os grupos terminais, impedindo a hidrólise e liberação de formaldeído.

No estudo realizado por Selakjani *et al.* (2021), houve uma redução de até 48% da emissão de formaldeído em adesivos ureia-formaldeído formulados com adições de 0,3 e 1,0% de compostos fenólicos sintéticos (fenol, hidroxiquinol e 4-terc-butil catecol). Tal fato está relacionado a capacidade do formaldeído de reagir com os sítios reativos livres no anel aromático desses compostos por meio de ligações metileno (Li *et al.*, 2018; Kurt Çömlekçi e Ulutan 2019; Mofidian *et al.*, 2020). Os tipos de ligações entre os compostos fenólicos e o formaldeído afetam a sua emissão, por exemplo, ligações metileno são mais estáveis e dificultam a liberação de formaldeído (Keinert, 2021).

Em outro estudo realizado por Lopes (2022), a adição de nanolignina kraft liofilizada de pinus (P5P 6%) e eucalipto (E5P 4%) ao adesivo ureia-formaldeído reduziu a emissão de formaldeído dos adesivos em até 75%. A autora observou uma emissão de formaldeído de 1,99

mg/L para o adesivo ureia-formaldeído, enquanto que para os adesivos E5P 4% e P5P 6% a emissão foi de 0,43 e 0,48 mg/L, respectivamente.

Os resultados obtidos para emissão de formaldeído para todos os adesivos produzidos estão dentro da classe E1 e atenderam os requisitos de máximo 8mg/100g da norma NBR 14810-2 (ABNT, 2018). Além disso, a baixa emissão de formaldeído dos adesivos lignina-ureia-formaldeído atende as normas de emissão de outros países/bloco como a China (GB18580) e União Europeia (EN 120), considerando o mesmo método de análise.

Os resultados obtidos nesta pesquisa evidenciam que além da redução da emissão de formaldeído, os adesivos produzidos com adição de lignina kraft modificada termicamente tiveram aumento nos valores de resistência ao cisalhamento. A formulação adesiva com adição de 0,5% de lignina obteve o melhor resultado, com aumento na resistência ao cisalhamento a seco e úmido (24h) de 17 e 27%, respectivamente, e uma redução de 97% na emissão de formaldeído (0,05 mg/100g) em comparação ao adesivo UF. As propriedades mecânicas e emissões de formaldeído são dois fatores principais para aplicações de adesivos a base de ureia de nível industrial (Selakjani *et al.*, 2021).

5. CONCLUSÕES

O tratamento térmico do licor negro kraft foi eficaz na produção de uma lignina com propriedades modificadas, apresentando maior reatividade e potencial para utilização na síntese de adesivos à base de ureia para colagem de madeira.

A lignina extraída após o tratamento térmico demonstrou um aumento na quantidade de lignina solúvel e teor de carbono, juntamente com uma redução na quantidade de carboidratos. Além disso, observou-se um aumento significativo na quantidade de grupos funcionais fenol (H) e catecol (Ca), acompanhado por uma redução na relação S/G. Essas alterações estruturais indicam uma lignina com maior potencial reativo, favorecendo sua aplicação como componente em adesivos.

A adição da lignina tratada termicamente nas formulações de adesivos lignina-ureia-formaldeído resultou em um aumento na viscosidade e redução do tempo de trabalho. Notavelmente, a formulação com 0,5% de lignina apresentou um incremento superior a 15% na resistência ao cisalhamento em comparação com o adesivo de ureia-formaldeído convencional. Além disso, observou-se uma redução significativa de até 97% na emissão de formaldeído livre.

Portanto, os resultados obtidos indicam que a lignina modificada termicamente possui um papel importante na melhoria das propriedades dos adesivos lignina-ureia-formaldeído, conferindo-lhes maior resistência mecânica e reduzindo a emissão de formaldeído, contribuindo assim para o desenvolvimento de adesivos mais sustentáveis e ambientalmente amigáveis para a indústria de colagem de madeira. No entanto, é importante ressaltar a necessidade de estudos adicionais para otimizar as formulações e compreender completamente o impacto dessas modificações nas propriedades reológicas e ambientais dos adesivos.

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, 2 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM 2000**. Annual book of ASTM standards West Coshohocken: ASTM International, 600 p. v. 15.06 – Adhesives. Section 20.
- 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 International, 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 International, 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. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 12466- 1**: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14810-2** - Chapas de madeira aglomerada, parte 2: requisitos e método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- BARBOSA, L.C.A.; MALTHA, C.R.A.; SILVA, V.L.; COLODETTE, J.L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v. 31, p. 2035-2014, 2008.
- BOUSSETTA, A.; BENHAMOU, A. A.; BARBA, F. J.; IDRISSE, M. EL., GRIMI, N.; AMINE MOUBARIK, A. Experimental and theoretical investigations of lignin-urea-formaldehyde wood adhesive: Density functional theory analysis. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, p. 104, 2021.
- CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* (L) Speg., nas propriedades dos adesivos**. 2006. 182 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

CRESTINI, C.; JURASEK, L.; ARGYROPOULOS, D. On the mechanism of the laccase-mediator system in the oxidation of lignin. **Chemistry - A European Journal**, v. 9, p. 5371-5378, 2003.

CUNHA, R. C. B. L. D. **Implementação de um método para a medição de *Gel Time* de resinas à base de formaldeído**. 2016. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto – Portugal, 2016.

DEMUNER, I. F.; GOMES, F. J. B.; COURA, M. R.; GOMES, J. S.; DEMUNER, A. J.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 156, 2021.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FREITAS, F. P.; DE JESUS, M. S.; VITAL, B. R.; VEIGA, T. R. L.; XISTO, M. F. Potencial da desmetilação da lignina na produção de adesivo para colagem de lâminas de madeira. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, p. 216-222, 2019.

FRIEDERICI, L.; MESCERIAKOVE, S.-M.; NEUMANN, A.; SERMYAGINA, E.; MESCERIAKOVAS, A.; LAHDE, A.; GRIMMER, C.; STREIBEL, T.; RÜGER, C. P.; ZIMMERMANN, R. Effect of hydrothermal carbonization and eutectic salt mixture (KCl/LiCl) on the pyrolysis of Kraft lignin as revealed by thermal analysis coupled to advanced high-resolution mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, p. 105604, 2022.

HE, Z.; ZHANG, Y.; WEI, W. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. **Building and Environment**, v. 47, p. 197–204, 2012.

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

JÄÄSKELÄINEN, A.-S.; LIITIÄ, T.; MIKKELSON, A.; TAMMINEN, T. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 51–58, 2017.

KEINERT, A. C. **Resistência à umidade e emissão de formaldeído em painéis de partículas de média densidade fabricados com diferentes resinas melamina ureia formaldeído**. 2021. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

KURT ÇÖMLEKÇİ, G.; ULUTAN, S. Role of hardener, crosslinker, and pH in bare process of urea–formaldehyde polymerization and for in situ encapsulation of linseed oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, 2019.

KUMAR, A.; KUMAR, A.; KUMAT, J.; BHASKAR, T. Catalytic pyrolysis of soda lignin over zeolites using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. **Bioresource Technology**, v. 291, p. 121822, 2019.

LESSMANN, V. E. **Estudo Da Reação De Cura De Resinas Uréia-Formol Por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear**. 2008. 121 f. Dissertação (mestrado em química) -Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

LI, C.; WANG, W.; UM, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, S.; LI, J.; ZHANG, W. Structural properties and copolycondensation mechanism of valonea tannin-modified phenol-formaldehyde resin. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 1297-1309, 2018.

LOPES, T. A. **Nanopartículas de lignina kraft para modificação do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira**. 2022. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2022.

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.

MA, Z.; SUNA, O.; YEA, J.; YAOA, Q.; ZHAOA, C. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 116–124, 2016.

MEYBOD, J. S.; MOVAHED, S. O. The effects of several parameters on the storage stability of the melamine-formaldehyde (MF) polymers by using a traditional design of experiment (DOE) software. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 34, n. 16, p. 1705-1719, 2020.

MOFIDIAN, R.; BARATI, A.; JAHANSHAHI, M.; SHAHAVI, M.H. Generation Process and Performance Evaluation of Engineered Microsphere Agarose Adsorbent for Application in Fluidized-bed Systems. **International Journal of Engineering**, v. 33, p. 1450–1458, 2020.

MOYA, R.; RODRÍGUEZ-ZÚÑIGA, A.; VEGA-BAUDRIT, J.; ÁLVAREZET, 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.

PONNUDURAI, A.; SCHULZE, P.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; LORENZ, H. Effect of feed concentration in solvent/anti-solvent precipitation fractionation of lignin: Impact on lignins structure-property correlations. **Separation and Purification Technology**, v. 337, 2024.

SAWAMURA, K.; TOBIMATSU, Y.; KAMITAKAHARA, H.; TAKANO, T. Lignin functionalization through chemical demethylation: preparation and tannin-Like properties of demethylated guaiacyl-type synthetic lignins. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 5424–5431, 2017.

SCAN – Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee. **Scan Test Methods**, 1993.

SELAJANI, P. P.; DORIEH, A.; PIZZI, A.; SHAHAVI, M. H.; HASANKHAH, A.; SHEKARSARAE, S.; ASHOURI, M.; MOVAHED, S. G.; ABATARI, M. N. Reducing free formaldehyde emission, improvement of thickness swelling and increasing storage stability of novel medium density fiberboard by urea-formaldehyde adhesive modified by phenol derivatives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 111, p. 102962, 2021.

SILVA, G. C. **Qualidade de painéis aglomerados produzidos com adesivos à base de lignosulfonato e uréia-formaldeído**. 2015. 95 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

SOLT, P.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W.; KANTNER, W.; MOSER, J.; MITTER, R., HERWIJNEN, H. W. G. V. International Journal of Adhesion and Adhesives Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 94, p. 99-131, 2019.

TIAINEN, J. **The effect of liquor heat treatment on the lignin carbohydrate content**. 2016. 96 f. Master's thesis (Master of Science in Technology) - School of Chemical Technology, Espoo, Finland, 2016.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2002.

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.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **Preparation of wood for chemical analysis: T264 om-88**. Atlanta, 1996.

VALÁŠEK, P.; MÜLLER, M. Possibilities of adhesives filling with micro-particle fillers - Lap-Shear tensile strength. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 64, n. 1, p. 195-201, 2016.

VENKATESAGOWDA, B. Enzymatic demethylation of lignin for potential biobased polymer applications. **Fungal Biology reviews**, v. 33, p. 190-224, 2019.

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.; 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.

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.

ZHEN, X.; LI, H.; XU, Z.; WANG, O.; XU, J.; ZHU, S.; WANG, Z. YUAN, Z. Demethylation, phenolation, and depolymerization of lignin for the synthesis of lignin-based epoxy resin via a one-pot strategy. **Industrial Crops & Products**, p. 173, 2021.

WAŁDRZYK, M.; JANUS, R.; LEWANDOWSKI, M.; ANETA MAGDZIARZ, A. On mechanism of lignin decomposition e Investigation using microscale techniques: Py-GC-MS, Py-FT-IR and TGA. **Renewable Energy**, v. 177, p. 942-952, 2021.

WANG, X.; LENG, W.; NAYANATHARA, R. M. O.; MILSTED, D.; EBERHARDT, T. L.; ZHANG, Z.; ZHANG, X. Recent advances in transforming agricultural biorefinery lignins into value-added products. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, 2023.

CAPÍTULO III: LIGNINA MODIFICADA E FRACIONADA PARA SÍNTESE DE ADESIVO LIGNINA-UREIA-FORMALDEÍDO

RESUMO: O objetivo deste estudo foi realizar o fracionamento da lignina kraft, modificada termicamente, com solvente orgânico e avaliar o efeito nas propriedades do adesivo a base de ureia para colagem de madeira e redução de formaldeído livre. O fracionamento da lignina foi realizado utilizando metanol, na proporção 1:10 (m/v). A mistura foi homogeneizada e agitada em um agitador mecânico durante 2h, com 140 rpm e temperatura de 20°C. Em seguida, foi filtrada e a fração solúvel foi concentrada em um extrator de solventes. Foram sintetizados os adesivos ureia-formaldeído e lignina-ureia-formaldeído, que tiveram 0,5; 1,0 e 2,0% da massa total de ureia substituída por lignina. Além disso, foi estudada a adição de lignina na etapa inicial e final da síntese adesiva. A lignina fracionada foi caracterizada quanto a lignina total, carboidratos, cinzas, composição química elementar, Pi-CG/EM e teor de umidade. A caracterização dos adesivos foi realizada a partir da determinação do teor de sólidos, viscosidade, pH, tempo de gelatinização, tempo de trabalho e tempo de armazenamento. O desempenho dos adesivos foi avaliado por meio do teste de cisalhamento em diferentes condições de umidade e da quantificação da emissão de formaldeído livre. As frações de lignina obtidas com fracionamento em solvente orgânico apresentaram maiores teores de carbono e maior pureza. Os adesivos produzidos com lignina fracionada tiveram redução da viscosidade, do tempo de trabalho e aumento no tempo de armazenamento. A resistência ao cisalhamento dos adesivos com lignina fracionada foi superior ao adesivo ureia-formaldeído, sendo que as formulações com adição de lignina no início da síntese, as que tiveram os melhores resultados. A adição de 0,5% lignina fracionada promoveu maior incremento de resistência mecânica ao cisalhamento em relação a testemunha. Quanto a emissão de formaldeído, todos os adesivos produzidos com lignina fracionada tiveram redução na porcentagem de formaldeído emitido, chegando à redução de até 88%. Conclui-se que o uso da lignina fracionada, em baixos percentuais, para a síntese de adesivos lignina-ureia-formaldeído promove a redução de formaldeído livre e aumento da resistência ao cisalhamento das juntas coladas de madeira.

Palavras-chave: Polidispersividade; Emissão de formaldeído; Resistência Mecânica.

CHAPTER III: MODIFIED AND FRACTIONATED LIGNIN FOR THE SYNTHESIS OF LIGNIN-UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVES

ABSTRACT: The objective of this study was to perform the fractionation of thermally modified kraft lignin using an organic solvent and to evaluate its effect on the properties of urea-based wood adhesives and the reduction of free formaldehyde. Lignin fractionation was conducted using methanol in a ratio of 1:10 (m/v). The mixture was homogenized and stirred in a mechanical shaker for 2 hours at 140 rpm and 20°C. It was then filtered, and the soluble fraction was concentrated using a solvent extractor. Urea-formaldehyde and lignin-urea-formaldehyde adhesives were synthesized, with 0.5%, 1.0%, and 2.0% of the total urea mass replaced by lignin. Additionally, the effect of adding lignin at the initial and final stages of the adhesive synthesis was studied. The fractionated lignin was characterized in terms of total lignin, carbohydrates, ash, elemental chemical composition, Py-GC/MS, and moisture content. Adhesive characterization was performed by determining the solids content, viscosity, pH, gel time, working time, and storage stability. The performance of the adhesives was evaluated through shear strength tests under different moisture conditions and the quantification of free formaldehyde emissions. The lignin fractions obtained through organic solvent fractionation showed higher carbon content and greater purity. Adhesives made with fractionated lignin exhibited reduced viscosity, shorter working time, and increased storage stability. The shear strength of the adhesives with fractionated lignin was superior to that of the urea-formaldehyde adhesive, with formulations incorporating lignin at the beginning of the synthesis showing the best results. The addition of 0.5% fractionated lignin resulted in a significant increase in shear strength compared to the control. Regarding formaldehyde emission, all adhesives containing fractionated lignin showed a reduction in emitted formaldehyde, with reductions of up to 88%. It is concluded that using fractionated lignin in small amounts for the synthesis of lignin-urea-formaldehyde adhesives promotes a reduction in free formaldehyde and an increase in shear strength of wood joints.

Keywords: Polydispersity; Formaldehyde emission; Mechanical strength.

1. INTRODUÇÃO

A lignina é um dos principais componentes da biomassa lignocelulósica, compondo de 10 a 35% em peso da biomassa seca (Li *et al.*, 2024). A produção atual de lignina é aproximadamente 70 milhões de toneladas por ano em todo o mundo, e aproximadamente 98% desta lignina é gerada nas indústrias kraft de produção de polpa celulósica, e que atualmente é queimada para gerar eletricidade e calor (Bajwa *et al.*, 2019; Dessbesell *et al.*, 2020). Uma pequena porcentagem, menos de dois por cento, da lignina é isolada e usada como produtos de maior valor agregado, como dispersantes e surfactantes (Aro e Fatehi, 2017).

Com o crescimento de biorrefinarias em resposta às mudanças climáticas, sustentabilidade e economia circular, o desenvolvimento de produtos valiosos a partir da lignina vem se destacando no cenário mundial, inclusive como aglutinante, emulsificante e adesivos (Dessbesell *et al.*, 2020; Ridho *et al.*, 2024). No entanto, a lignina possui uma estrutura química heterogênea e complexa que lhe confere propriedades indesejáveis, como, ampla distribuição de massa molecular e baixa solubilidade em pH neutros e ácidos, limitando sua aplicação (Guo *et al.*, 2022). Alguns tratamentos buscam melhorar a homogeneidade e reduzir a complexidade da lignina, dentre eles o fracionamento de lignina com solvente orgânico destaca-se como um método eficaz (Duval *et al.*, 2016; Tagami *et al.*, 2019; Ponnudurai *et al.*, 2024).

O fracionamento por solvente orgânico, visa separar as ligninas tanto por tamanho, quanto por grupos funcionais, devido à seletividade dos solventes com moléculas específicas de lignina (Oliveira, 2020). O uso dos solventes metanol, etanol e acetona é interessante para esta aplicação porque possuem baixo ponto de ebulição, o que facilita a recuperação em etapa de extração da fração solúvel e também evita degradação térmica da lignina fracionada (Duval *et al.*, 2016). Assim, reduzir a polidispersividade e diminuir o tamanho da lignina pode fornecer uma nova abordagem para aumentar o valor agregado da lignina em diversas aplicações (Ridho *et al.*, 2024)

Nesse intuito, o fracionamento é uma tecnologia que possibilita a conversão da lignina em produtos químicos de alto desempenho, mais homogêneos e com elevada concentração de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas (Oliveira, 2020). Além disso, com objetivo de aumentar a eficiência desse método a utilização de uma lignina que já passou por um pré-tratamento, como a lignina extraída do licor negro tratado termicamente, pode aumentar a homogeneidade e reatividade das frações selecionadas e conseqüentemente o seu potencial de aplicação em adesivos.

Os adesivos ureia-formaldeído são comumente usados na indústria de painéis de madeira devido às suas propriedades de secagem rápida, forte ligação e baixo custo de produção em comparação com outros adesivos (Shmulsky *et al.*, 2021; Ashori *et al.*, 2023). No entanto, os painéis produzidos com o adesivo ureia-formaldeído apresentam baixa resistência a umidade e podem liberar formaldeído, uma substância tóxica classificada como cancerígena (Artner, 2020; Ridho *et al.*, 2024). A adição de lignina ao adesivo ureia-formaldeído pode melhorar a resistência da ligação e reduzir o formaldeído livre, resultando em emissão ultrabaixa de formaldeído (Yadav e Yusoh, 2019; Wang *et al.*, 2012).

Sendo assim, este trabalho visa avaliar a influência do fracionamento com solvente orgânico da lignina kraft modificada termicamente e o efeito da sua adição na síntese e nas propriedades do adesivo lignina-ureia-formaldeído para colagem de madeira.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi produzir e caracterizar lignina modificada termicamente e fracionada com solvente orgânico, e avaliar seus efeitos na síntese e propriedades do adesivo lignina-ureia-formaldeído para colagem de madeira.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do fracionamento com solvente nas propriedades da lignina modificada termicamente;
- Avaliar o efeito da adição da lignina fracionada nas propriedades do adesivo de lignina-ureia-formaldeído;
- Avaliar o efeito da adição da lignina em diferentes etapas da síntese adesiva nas propriedades do adesivo lignina-ureia-formaldeído;
- Avaliar a resistência mecânica ao cisalhamento das juntas coladas de madeira de *Pinus* produzidas com os adesivos sintetizados;
- Quantificar a emissão de formaldeído das formulações adesivas ureia-formaldeído e lignina-ureia-formaldeído.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Fracionamento da lignina modificada termicamente com solvente orgânico

Para o fracionamento com solvente orgânico foi utilizada lignina kraft extraída do licor negro tratado termicamente em digestor Parr na temperatura de 225°C durante 150 minutos. Foram utilizados 100g da lignina kraft tratada termicamente e 1 litro de metanol, na proporção 1:10 (m/v). A mistura foi levada para um agitador mecânico e permaneceu durante 2h sob agitação constante, com 140 rotações por minuto na temperatura de 20°C. Após, a mistura foi filtrada em funil de buchner de porosidade 4, para separar as frações solúvel e insolúvel.

A fração insolúvel que ficou retirada no funil, foi seca em estufa na temperatura de 103°C até massa constante para a análise do rendimento, conforme a Equação 1.

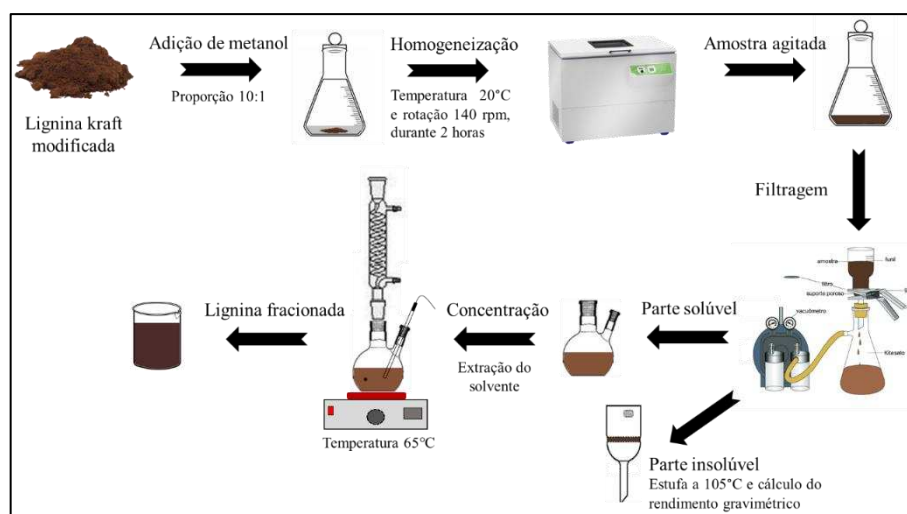
$$\text{Rendimento da fração insolúvel} = \frac{\text{Massa da fração insolúvel seca}}{\text{Massa de lignina inicial}} * 100 \quad \text{Eq. 1}$$

A fração solúvel que passou pelo funil, foi concentrado em um extrator de solvente orgânico, na temperatura de 65°C até adquirir consistência pastosa (60% sólidos). O rendimento da fração solúvel foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$\text{Rendimento da fração solúvel} = 100 - \text{rendimento da fração insolúvel} \quad \text{Eq. 2}$$

A sequência do processo de fracionamento é exemplificada na Figura 1.

Figura 1 - Sequência do processo de fracionamento da lignina com solvente orgânico



Fonte: O autor.

3.2. Caracterização química da lignina

Para caracterização da lignina foram realizadas as seguintes análises: lignina solúvel, insolúvel e total, carboidratos, cinzas, composição química elementar, Pi-CG/EM e teor de umidade.

O teor de lignina total foi obtido por meio da quantificação da lignina solúvel e lignina insolúvel, de acordo com as normas TAPPI UM 250 e TAPPI T 222 om-02, respectivamente.

A quantificação dos carboidratos foi realizada segundo a norma SCAN CM 71:09.

A composição elementar foi obtida a partir das análises realizadas no equipamento CHNS-O modelo LECO. O módulo TruSpec CHNS Micro foi utilizado para mensurar as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. O oxigênio foi calculado pela diferença.

O teor de cinzas foi obtido de acordo com a norma TAPPI T211 om-97 (1998).

O teor de umidade lignina, base seca, foi quantificado conforme a norma TAPPI T 264 om-88.12.

A pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM) da lignina foi realizada para avaliar as características da distribuição dos compostos derivados da lignina e a relação S/G, de acordo com a metodologia descrita por Demuner *et al.* (2021). Os compostos foram identificados a partir da comparação com a biblioteca do GC-MS (Willey e NIST) e com dados da literatura (Barbosa *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2016; Demuner *et al.*, 2021). A análise foi feita em triplicata, foram analisados os 60 picos de maior área. A relação S/G foi obtida por meio da divisão das porcentagens da área de lignina do tipo siringil (S) pela área da lignina do tipo guaiacil (G).

3.3. Síntese das formulações adesivas

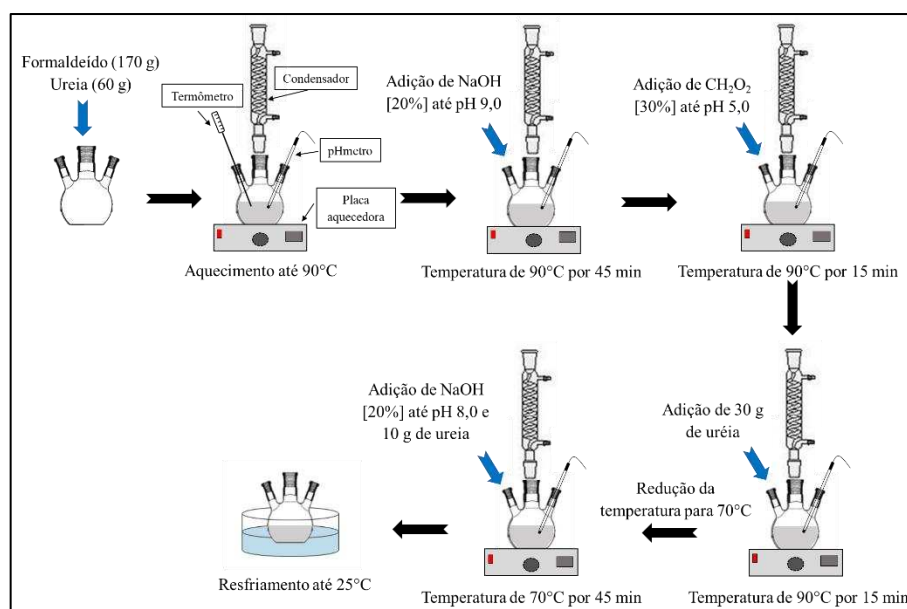
3.3.1. Adesivo ureia-formaldeído

A síntese do adesivo ureia-formaldeído foi realizada seguindo a metodologia proposta por Ferreira (2017), conforme a Figura 2.

O adesivo foi sintetizado em um balão tritubulado de fundo chato de 500 ml. Utilizou-se inicialmente 60 gramas de ureia e 170 gramas de formaldeído. O balão com a mistura foi levado para uma capela de fluxo laminar, equipado com um condensador e termômetro, sob uma placa aquecedora com agitação mecânica constante.

A mistura foi aquecida até atingir a temperatura de 90°C, quando foi adicionado NaOH até alcançar pH 9,0 deixando nesta condição por 45 minutos. Em seguida, o pH foi ajustado para 5 com ácido fórmico, mantendo na temperatura de 90°C por 15 minutos. Após, foi adicionado 30g de ureia continuando na temperatura de 90°C por mais 20 minutos. No final da etapa anterior a temperatura foi reduzida até atingir 70°C, o pH ajustado para 8 com NaOH e adicionado 10 g de ureia, permanecendo por 45 minutos a 70°C. Por fim, o balão foi retirado da placa aquecedora e transferido para um recipiente com gelo para resfriamento até a temperatura de 25°C. A razão molar final do adesivo foi de 1,26:1,0 de formaldeído para ureia.

Figura 2 – Esquema da síntese do adesivo de ureia-formaldeído



Fonte: O autor.

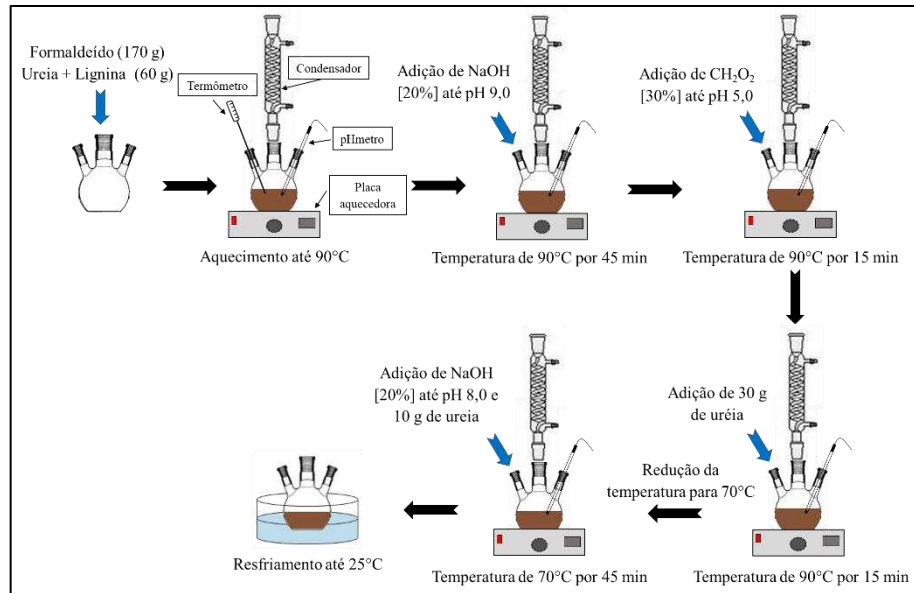
3.3.2. Adesivo lignina-ureia-formaldeído

Para os adesivos produzidos com a lignina fracionada, foram estudadas a substituição da lignina em duas etapas da síntese adesiva, inicial e final. Para a produção dos adesivos a massa total de ureia utilizada na síntese foi substituída por 0,5; 1,0 ou 2,0% de lignina, para as duas etapas de adição estudadas.

Para a substituição de lignina na etapa inicial da síntese, a massa de lignina foi adicionada juntamente com a ureia e o formaldeído, substituindo parte da massa inicial de ureia (60g), conforme a Figura 3. Para a formulação adesiva com substituição de lignina na etapa final, a massa de lignina fracionada foi adicionada junto com a última carga ureia, substituindo

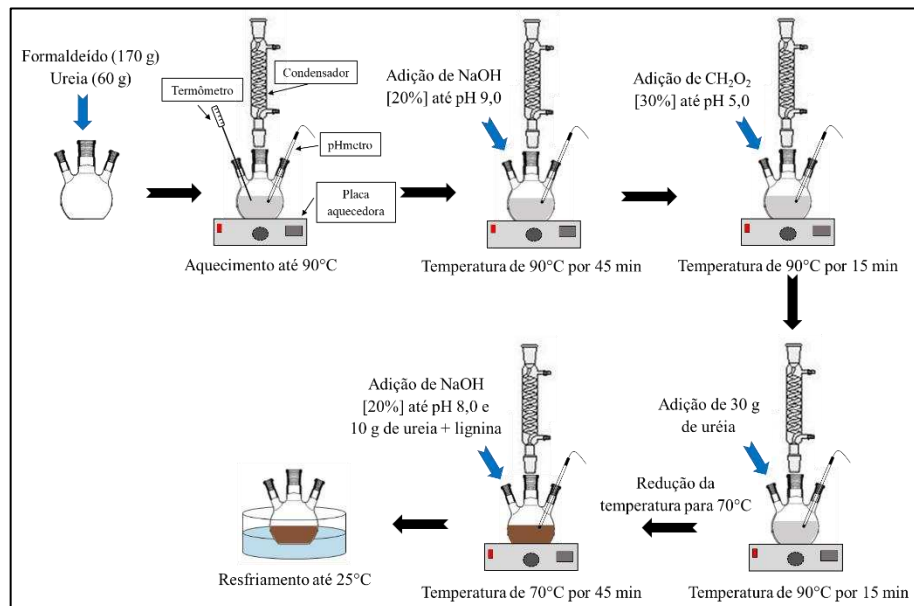
uma porcentagem da massa da carga de ureia (10g) por lignina, conforme a Figura 4. As demais etapas da síntese seguiram a mesma metodologia proposta por Ferreira (2017).

Figura 3 – Esquema da síntese do adesivo de lignina-ureia-formaldeído com adição da lignina fracionada na etapa inicial da síntese



Fonte: o autor.

Figura 4 – Esquema da síntese do adesivo de lignina-ureia-formaldeído com a adição de lignina fracionada na etapa final da síntese



Fonte: O autor.

3.4. Caracterização dos adesivos sintetizados

O teor de sólidos foi mensurado de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (2013). A amostra de 2g foi transferida para uma placa de petri e levada para estufa a temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até a massa constante, o teor de sólidos foi calculado pela diferença de massa inicial e final da amostra, foi realizado em triplicata.

A determinação do pH foi realizada em pHmetro digital segundo a norma ASTM E70-07 (ASTM, 2015). As medições foram feitas em aproximadamente 150 ml da formulação adesiva e na temperatura de 25°C .

A viscosidade dos adesivos foi obtida conforme a norma ASTM D 1084-97 – método B (ASTM, 1998). Utilizando-se o viscosímetro Brookfield-LV (cp), com haste número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100.

O tempo de gelatinização foi mensurado conforme a norma ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999). Utilizando-se amostras de 1g de adesivos que foram colocadas em tubos de ensaio e submersos em glicerina na temperatura de 180°C . Com o auxílio de uma haste de vidro e de um cronômetro, foi determinado o tempo de polimerização do adesivo com a adição de 2% catalisador sulfato de amônia (20%).

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado de acordo com Carneiro (2006). Foi adicionado 2% de sulfato de amônio (20% m/v) no adesivo e contabilizado o tempo gasto para atingir a viscosidade de 10.000 cP.

O tempo de armazenamento foi obtido medindo diariamente a viscosidade do adesivo até a viscosidade máxima de 1.000 cP e contabilizado o número de dias.

3.5. Produção das juntas coladas

Foram produzidas juntas coladas com lâminas de madeira de pinus. As lâminas foram produzidas dimensões de 0,65 de espessura; 9,0 de largura e 40,0 cm de comprimento. A colagem foi realizada utilizando uma gramatura de 250 g.m^{-2} de adesivo, com aplicação em face dupla. Na etapa de prensagem as juntas coladas foram pré-prensadas durante quatro minutos em temperatura ambiente e posteriormente prensadas em prensa hidráulica na temperatura de 180°C e pressão de 12 kgf/cm^2 , durante 8 minutos. Após a prensagem, as lâminas coladas foram acondicionadas em câmara climática, com temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 3\%$, até atingir massa constante.

3.6. Teste de resistência mecânica ao cisalhamento

Para a caracterização mecânica do adesivo foram confeccionados corpos de prova nas dimensões de 1,3 cm de espessura; 2,54 cm de largura e 8,26 cm de comprimento. A resistência ao cisalhamento na condição seca foi determinada de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

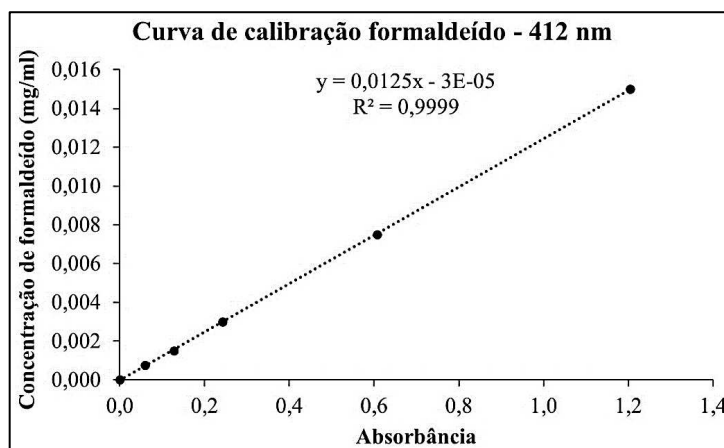
Os corpos de prova oriundos das juntas coladas, também, foram ensaiados na condição de 90% de umidade relativa. Para tanto, esses permaneceram em câmara climática com controle de temperatura ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) e umidade de $90 \pm 5\%$, durante 24 horas. Após, os corpos de prova foram retirados e realizado o ensaio de resistência ao cisalhamento.

A resistência ao cisalhamento na condição úmida foi determinada, após duas e vinte e quatro horas de imersão dos corpos de prova em água, de acordo com os procedimentos da norma ABNT NBR 12466-1 (ABNT, 2006)

3.7. Determinação do teor de formaldeído

A emissão de formaldeído foi quantificada conforme a norma NBR 14810-2 (ABNT, 2018), pelo método *perforator*. Inicialmente, para a quantificação da emissão de formaldeído, foi obtida a curva de calibração (Figura 5) de acordo com o descrito na norma NBR 14810-2 (ABNT, 2018).

Figura 5 – Curva de calibração para determinação de formaldeído



Fonte: O autor

Para a realização do teste foram confeccionados corpos de prova nas dimensões 25 x 25 mm. O teste foi realizado em duplicada pelo método *Perforator*, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Extrator de formaldeído - método *perforator*



Fonte: O autor.

Para extração foram adicionados 1000 ml e 100 ml de água deionizada no *perforator* e no dispositivo de absorção de gás (frasco Erlenmeyer), respectivamente. Foram adicionados $110 \pm 0,1$ g de corpos de prova e 600 ml de tolueno em um balão de fundo redondo de 1000 ml. O balão foi conectado ao sistema e ligado o aquecimento e o resfriamento. A extração teve duração de 2h, com o refluxo de tolueno entre 70 a 90 gotas por minutos.

Após, foi utilizado um balão de 2000 ml para coletar a água do *perforator* e do dispositivo de absorção de gás (frasco Erlenmeyer), o volume foi completado com água deionizada. Posteriormente, 10 ml da amostra da água extraída foi transferida para um balão de 50 ml, juntamente com 10 ml de acetilacetona 0,4% e 10 ml de acetato de amônio 20%. A solução foi homogeneizada e levada para o banho termostaticado na temperatura de 60°C durante 10 minutos. Em seguida, a solução foi deixada em repouso, em um ambiente sem contato com a luz, durante 1 hora. Foi realizada a leitura da absorbância em um espectrofotômetro UV-VIS, no comprimento de onda de 412 nm. O teor de formaldeído emitido pelas amostras foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$TF = \frac{(As - Ab) \times f \times (100 + U) \times 2000}{mh} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

TF: Teor de formaldeído (mg/100g de amostra)

As: Absorbância da solução analisada

Ab: Absorbância do branco (água deionizada)

f: Fator de conversão da curva (mg/ml)

U: Teor de umidade dos corpos de prova (%)

mh: Massa da amostra utilizada na extração (g)

3.8. Delineamento Experimental

O experimento foi instalado segundo um Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). Foi feita uma análise fatorial completa, com a síntese do adesivo ureia-formaldeído e lignina-ureia-formaldeído com 3 porcentagens de substituições de ureia pela lignina (0,5; 1,0 e 2,0 %), 2 etapas de adição de lignina (inicial ou final da síntese) e 3 repetições para cada formulação adesiva.

Para todas as análises, os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran, para testar a normalidade e a homogeneidade das variâncias, respectivamente. Após os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando observadas diferenças significativas, as médias foram comparadas entre si por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade. Também foi utilizado o teste Dunnett, a 5% de probabilidade, para comparar os tratamentos com a testemunha, ambos utilizando-se o software Statistica Statsoft 7.0.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização da lignina fracionada

O rendimento do fracionamento foi de 70,8% em fração solúvel e 29,2% em fração insolúvel. O rendimento de solubilização da lignina em solventes orgânicos depende da natureza química do solvente, da fonte de lignina e suas características estruturais, como massa molecular, composição monomérica e funcionalidade química (Ponnuchamy *et al.*, 2021).

A alta solubilidade (70-80%) da lignina é observada em solventes polares próticos e apróticos, como metanol e acetona, devido a capacidade destes reagentes estabelecerem diferentes interações intermoleculares com grupos alifáticos, carbonila e hidroxila da estrutura da lignina (Ponnuchamy *et al.*, 2021). Além disso, o rendimento tende aumentar com o aumento da capacidade de ligação de hidrogênio e da polaridade dos solventes utilizados.

Os valores médios de lignina, carboidratos, cinzas e composição química elementar (C, H, N, S e O) da lignina fracionada estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização da lignina fracionada quanto a lignina, carboidratos, teor de cinzas e composição elementar

Propriedades	Lignina inicial	Lignina fracionada
Lignina Solúvel (%)	11,41	10,73
Lignina Insolúvel (%)	81,77	88,18
Lignina Total (%)	93,56	98,91
Carboidratos (%)	0,00	0,00
Teor de Cinzas (%)	2,84	1,07
Análise Elementar (%)	C	66,20
	H	4,77
	N	0,12
	S	1,86
	O	27,05

Fonte: O autor.

O fracionamento da lignina elevou a quantidade de lignina total de 93,56% para 98,91%, em relação a lignina inicial (extraída do licor negro tratado termicamente), tornando-a mais pura. Houve redução do teor de lignina solúvel e aumento no teor de lignina insolúvel, em comparação com a lignina inicial, de 11,41% para 10,73% e de 81,77% para 88,18%, respectivamente. Segundo Park *et al.* (2018), os parâmetros de solubilidade são bastante variáveis e podem mudar de acordo com as características da lignina utilizada. Os valores de lignina encontrados nesta pesquisa foram semelhantes ao obtido no fracionamento com metanol por Borges (2022), para lignina solúvel (8,2%), lignina insolúvel (90,2%) e lignina total (98,4%).

O fracionamento foi eficiente para a remoção de cinzas, pois, o teor de cinzas da lignina inicial era de 2,84%, já para a lignina fracionada foi de 1,07%, ou seja, uma redução do valor de cinzas de 62%. As composições das cinzas são principalmente sais inorgânicos que pode afetar negativamente a utilização da lignina em algumas aplicações, como para produção de fibra de carbono e adição em produtos químicos (Qu *et al.*, 2017). A purificação da lignina, em termos de teor de cinzas (remoção de metais e inorgânicos), é uma etapa importante no processo de valorização da lignina. A sua purificação adicional é muitas vezes uma necessidade para que a lignina seja utilizada para fins de maior valor agregado (Ruwoldt *et al.*, 2024).

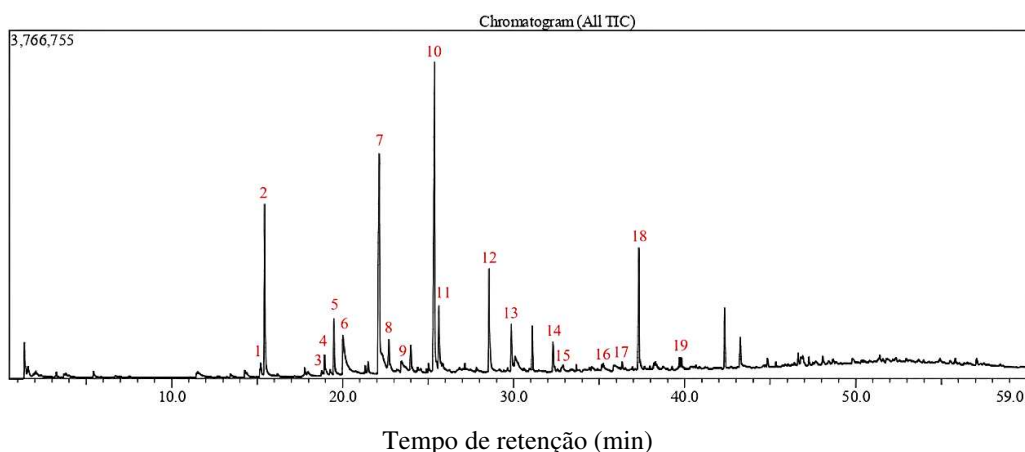
Houve um pequeno aumento no teor de carbono e redução dos teores de hidrogênio, enxofre e oxigênio, em comparação com a lignina inicial. O valor de carbono obtido para este estudo foi de 67,50%, sendo 7,5% superior ao encontrado por Tagami *et al.* (2019) de 62,4%, que avaliaram o fracionamento com metanol para a lignina de eucalipto sem pré-tratamento. Portanto, o tratamento térmico do licor negro antes da extração da lignina promoveu modificações químicas na sua estrutura e conseqüentemente nas características da lignina fracionada.

O teor de umidade da lignina também foi quantificado, a lignina extraída do licor negro tratado termicamente teve teor de umidade 7,60% e a lignina após a etapa de fracionamento apresentou teor de umidade de 38,12%. O elevado teor de umidade da lignina após o fracionamento é devido ao teor residual de metanol presente na amostra, uma vez que a lignina não foi totalmente seca na etapa de extração do solvente. Espera-se que o teor de metanol residual auxilie na melhor solubilidade da lignina durante a síntese adesiva, para promover melhorias nas reações de polimerização do adesivo.

4.2. Análise dos constituintes da lignina por Pi-CG/EM

O cromatograma de íons totais da lignina fracionada com solvente orgânico, obtido na análise Pi-CG/EM é mostrado na Figura 7, evidenciando os picos dos compostos presentes na amostra.

Figura 7 – Cromatograma de íons totais da lignina fracionada



Fonte: O autor.

Os compostos fenólicos identificados na análise Pi-CG/EM estão listados na Tabela 2, e foram classificados de acordo com o tipo de lignina, fenol (H), catecol (Ca), guaiacol (G) e

siringil (S), obtidos tanto para a lignina inicial (extraída do licor negro tratado termicamente) quanto para a lignina fracionada.

Tabela 2 – Distribuição de produtos fenólicos da pirólise da lignina inicial e após o fracionamento

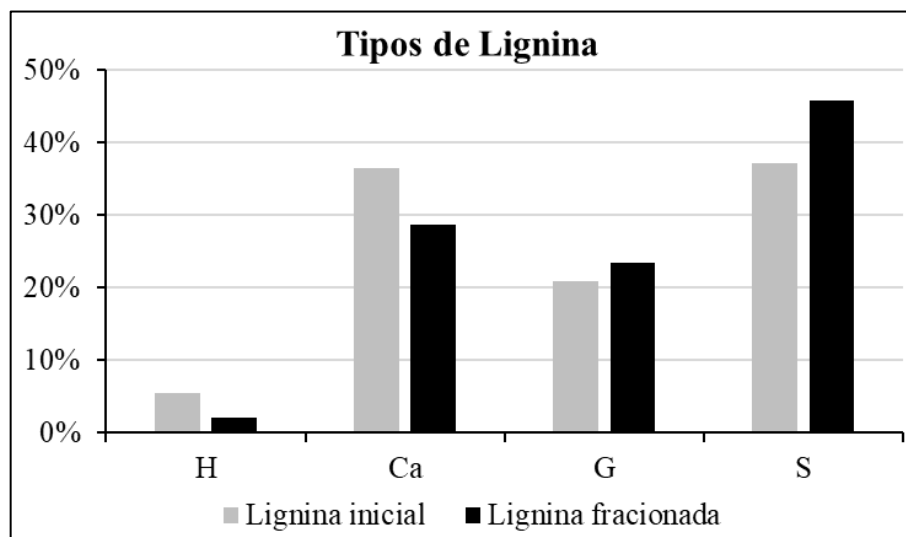
Nº do pico	Tempo de retenção	Composto	Origem	Massa dos fragmentos	Área (%)	
					Lignina inicial	Lignina Fracionada
–	11.860	Fenol	H	94/93/66/55	0,72	–
1	15.217	<i>o</i> -Cresol	H	108/90/79/51	0,54	1,16
–	15.635	<i>p</i> -cresol	H	108/90/79/53	1,48	–
3	18.775	2,3-Dimetilfenol	H	122/107/79/77/53	0,39	0,36
–	18.415	2,4-Dimetilfenol	H	122/107/91/77/51	0,33	–
6	20.012	Catecol	Ca	110/81/65/64	5,64	5,07
9	23.443	4-Metilcatecol	Ca	124/106/95/78/51	3,31	0,87
7	22.138	3-Metoxicatecol	Ca	140/125/97/93	14,28	14,96
2	15.438	Guaiacol	G	124/109/81/65/53	5,77	7,77
5	19.488	4-Metilguaiacol	G	138/123/106/95/67/55	2,69	2,86
4	18.942	5-Metilguaiacol	G	138/123/95/77	1,31	1,18
8	22.708	4-Etilguaiacol	G	152/137/122/94	1,52	2,01
11	25.841	4-Propirilguaiacol	G	166/147/137/122	–	0,37
13	29.864	4-Acetilguaiacol	G	166/151/136/123	1,72	2,56
15	32.887	4-Propanoneguaiacol	G	180/151/123/108	0,32	0,33
10	25.377	Siringol	S	154/139/111/93	12,87	19,02
12	28.559	4-Metilsiringol	S	168/153/125/107	4,81	5,57
14	32.301	4-Vinilsiringol	S	180/165/137/122	1,15	1,36
16	35.237	Siringaldeído	S	182/167/153/139	–	0,28
17	36.340	4-Propenilsiringol	S	194/179/163/151/131	0,28	0,32
18	37.324	4-Acetilsiringol	S	196/181/153	4,19	6,33
19	39.810	4-Propanonesiringol	S	310/180/151/123/108	0,29	0,58

Fonte: O autor

As frações de lignina extraídas com o fracionamento foram diferentes das obtidas para a lignina inicial oriunda do licor negro tratado termicamente. Com a redução da lignina do tipo fenol de 5,44% para 2,08%, da lignina catecol de 36,52% para 28,65% e aumento das ligninas do tipo guaiacil de 20,96% para 23,41% e siringil de 37,09% para 45,86%, evidenciando que o fracionamento favoreceu a seleção dessas frações (Figura 8). A relação S/G da lignina inicial

utilizada para o fracionamento foi de 1,76, enquanto a lignina fracionada teve aumento neste valor para 1,95.

Figura 8 – Porcentagem dos tipos de lignina



Onde: H = lignina do tipo fenol; Ca = lignina do tipo catecol; G = lignina do tipo guaiacil; S = lignina do tipo siringil. Fonte: O autor.

O mesmo comportamento foi observado por Zhang *et al.* (2024), onde as frações solúveis após o fracionamento (etanol/água e autohidrólise) mostraram uma maior quantidade de monômeros do tipo siringil (S). O alto conteúdo de lignina do tipo siringil (S) provavelmente está relacionado a presença das unidades S na estrutura do éter arílico na lignina, que é suscetível a clivagem, liberando assim derivados monoméricos do tipo S (Shimizu *et al.*, 2012). Em contraste, os monômeros do tipo G são produzidos por degradação e podem sofrer uma reação de condensação adicional na posição C5, resultando na redução do teor de monômeros do tipo G (Huang *et al.*, 2024; Lv *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2016).

O fracionamento da lignina é uma tecnologia de refinamento eficaz utilizada para minimizar a heterogeneidade da lignina, de modo que frações de lignina relativamente homogêneas com características bem definidas, por exemplo, menor massa molecular e distribuição da massa molecular mais estreita, possam ser obtidas (Wang *et al.*, 2023). As frações com baixa distribuição de massa molecular e alta porcentagem de grupos hidroxila fenólicos livre, podem trazer valor agregado em aplicações onde alta reatividade à lignina é necessária (Jääskeläinen *et al.*, 2017).

Os grupos funcionais da lignina, como hidroxila alifática, hidroxila fenólica e grupos carbonila, podem reagir na síntese de adesivos (Ridho *et al.*, 2024). Na estrutura fenólica sintetizada a partir da lignina, o formaldeído é substituído na posição orto livre do grupo

hidroxila fenólico da lignina, e o grupo hidroximetil formado pode se polimerizar ainda com outro anel aromático através de ligações metileno ou éter (Wang *et al.*, 2020). Sendo assim, quanto mais posições orto disponíveis no anel aromático da lignina e menor relação S/G, mais eficiente será a reação da lignina na síntese adesiva.

4.3. Propriedades dos adesivos

Para a propriedade de viscosidade houve efeito significativo da etapa de substituição de lignina e da porcentagem de lignina, e da interação entre elas. Além disso, as formulações com adição de lignina foram estatisticamente diferentes da testemunha (ureia-formaldeído). Os valores médios de viscosidade obtidos para os adesivos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores médios de viscosidade dos adesivos sintetizados

Etapa de substituição da lignina na síntese	Viscosidade (cP)		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	53,33 ^(2,89) bA*	100,00 ^(20,0) aA*	30,00 ^(8,66) bA*
Final	50,00 ^(0,00) aA*	38,33 ^(7,64) aB*	46,67 ^(11,5) aA*
UF (testemunha)	166,67 ^(11,5)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

A adição da lignina fracionada reduziu a viscosidade dos adesivos em relação a testemunha (ureia-formaldeído). Sendo o adesivo com 1,0% de substituição de lignina no início da síntese, o que teve a maior viscosidade. Além disso, as formulações com 1,0% foram as únicas que tiveram diferença estatística entre as etapas de substituição, sendo os adesivos com substituição na etapa inicial da síntese superiores aos produzidos com a substituição no final da síntese. Um dos fatores que provavelmente contribuiu para a redução da viscosidade foi a presença da fração residual de metanol na lignina fracionada. Pois, o metanol tende a reduzir a viscosidade do adesivo, por retardar as reações de hidroximetilação durante a síntese adesiva (Dias, 2014).

Para a propriedade de pH, houve efeito significativo da etapa de substituição de lignina na síntese e a porcentagem de lignina adicionada no adesivo, além da interação entre elas. As formulações produzidas com lignina não diferiram estatisticamente da testemunha. Na Tabela 4 são apresentados os valores médios de pH para os adesivos produzidos.

Tabela 4 – Valores médios de pH dos adesivos sintetizados

Etapa de substituição da lignina na síntese	pH		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	7,81 ^(0,07) bA ^{ns}	7,79 ^(0,10) bA ^{ns}	8,05 ^(0,08) aB ^{ns}
Final	7,93 ^(0,15) abA ^{ns}	7,66 ^(0,24) bA ^{ns}	8,23 ^(0,03) aA ^{ns}
UF (testemunha)	7,90 ^(0,04)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; “ns” indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

Dentre as formulações adesivas com lignina, os adesivos com 2,0% de lignina tiveram os maiores valores de pH, para ambas as etapas de substituição. No entanto, não houve diferença estatística entre as formulações com lignina e o adesivo ureia-formaldeído. O pH padrão do adesivo ureia-formaldeído está entre 7,8 e 8,5, para não ocorrer a formação de fase ou pré-cura dos adesivos (Ferreira, 2017). Sendo assim, as formulações com adição de lignina ficaram dentro da faixa esperada para esta propriedade.

Para a propriedade de tempo de gelatinização a análise de variância indicou efeito significativo da etapa de adição da lignina, da porcentagem de lignina adicionada e da interação entre elas, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores médios de tempo de gelatinização dos adesivos sintetizados

Etapa de substituição da lignina na síntese	Tempo de gelatinização (s)		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	38,33 ^(1,53) aA ^{ns}	36,33 ^(0,58) aA ^{ns}	33,67 ^(4,73) aA ^{ns}
Final	30,00 ^(3,00) bB*	40,00 ^(5,00) aA ^{ns}	41,33 ^(2,08) aA ^{ns}
UF (testemunha)	37,33 ^(0,58)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e “ns” indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

De modo geral, os adesivos com lignina tiveram valores de tempo de gelatinização estatisticamente iguais ao adesivo ureia-formaldeído. Cabe salientar que o adesivo ureia-formaldeído polimeriza em condições ácidas, logo observou-se que a adição de lignina não afetou a propriedade de pH e conseqüentemente também não alterou o tempo de gelatinização das formulações. Com exceção do adesivo com 0,5% com substituição de lignina no final da síntese que teve o menor tempo de gelatinização dentre os adesivos e foi estatisticamente inferior a testemunha. Rodrigues et al. (2023) também observaram redução no tempo de

gelatinização com a adição de lignina fracionada ao adesivo fenol-formaldeído, de até 26% em relação a testemunha, devido ao aumento na reticulação adesiva causada pela lignina.

A redução do tempo de gelatinização do adesivo pode ter como consequência uma redução no consumo do catalisador sulfato de amônia e menor tempo de prensagem, resultando no aumento da produção em fábrica e redução no consumo de energia (Ferreira, 2017; Lopes, 2022). 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 (Lopes, 2022).

Para o tempo de trabalho, a análise de variância indicou efeito significativo da etapa de substituição de lignina na síntese, da porcentagem de lignina, além da interação entre elas (Tabela 6). As formulações produzidas com a lignina fracionada foram estatisticamente diferentes do adesivo ureia-formaldeído (testemunha).

Tabela 6 – Valores médios de tempo de trabalho dos adesivos sintetizados

Etapa de substituição da lignina na síntese	Tempo de trabalho (h)		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	11,90 ^(0,02) bB*	10,30 ^(0,10) cB*	14,70 ^(0,08) aB*
Final	13,50 ^(0,06) cA*	14,80 ^(0,08) bA*	15,60 ^(0,12) aA*
UF (testemunha)	22,00 ^(0,10)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

O tempo de trabalho dos adesivos com substituição de lignina foi menor que do adesivo ureia-formaldeído, em até 50%. O fracionamento da lignina para a obtenção de moléculas com menor polidispersividade e com grupos funcionais mais reativos para reagir com outras substâncias, pode ter contribuído para aumentar a velocidade de polimerização dos adesivos com lignina-ureia-formaldeído.

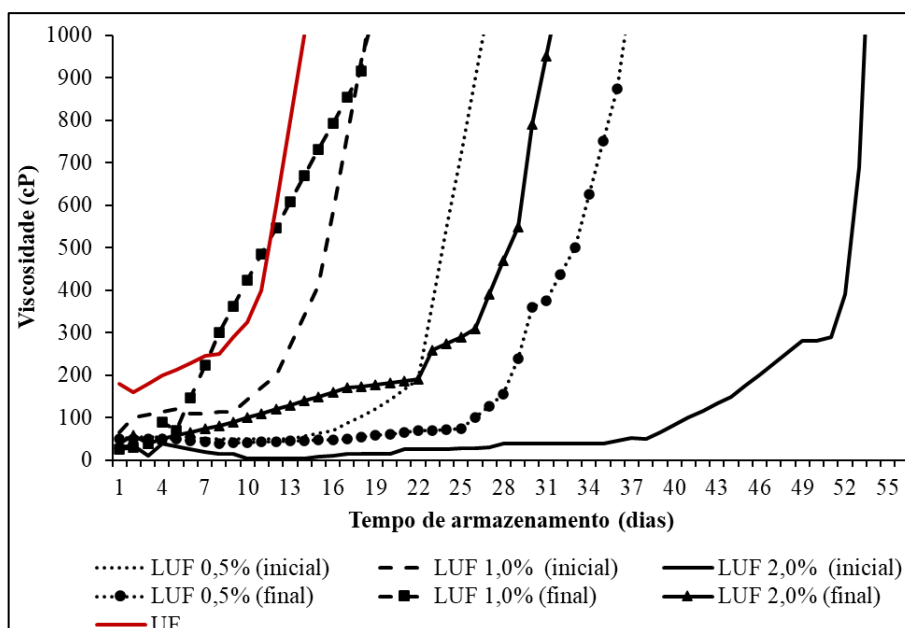
Dentre as formulações com lignina, os adesivos com substituição de lignina no final da síntese tiveram os maiores valores de tempo de trabalho. Tal fato pode estar relacionado ao pouco tempo de reação entre a lignina, ureia e formaldeído durante a síntese do adesivo com adição no final da síntese, visto que não houve incremento no tempo de reação, o que acarretou maior tempo para sua polimerização. Além disso, os adesivos com 2% de lignina, para ambas as etapas de substituição, tiveram tempo de trabalho superior aos demais, provavelmente devido

ao maior tempo de polimerização necessário para reagir a maior quantidade de lignina adicionada.

Em relação a propriedade de teor de sólidos a análise de variância indicou que não houve interação entre a etapa de substituição de lignina e a porcentagem de lignina para esta propriedade. O valor médio das formulações adesivas com lignina para esta propriedade foi de 51,28%. Além disso, os adesivos produzidos com adição de lignina, independentemente da etapa de substituição e da porcentagem de lignina adicionada, não diferiram da testemunha.

Além destas propriedades, outro parâmetro importante nas indústrias químicas é a estabilidade de armazenamento dos produtos, que depende fortemente das condições de reação, do incremento de massa molecular e também a formulação do adesivo (Meybod e Movahed, 2020; Selakjani *et al.*, 2021). De modo geral, como evidenciado na Figura 9, as formulações com adição de lignina, em ambas as etapas da síntese (inicial ou final), tiveram tempo de vida útil superior ao adesivo ureia-formaldeído.

Figura 9 – Valores médios de tempo de armazenamento dos adesivos sintetizados



Onde: UF = Adesivo de ureia-formaldeído; LUF = Adesivo de lignina-ureia-formaldeído, com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% de lignina. Fonte: O autor.

De acordo com os resultados obtidos, houve aumento no tempo de armazenamento do adesivo com a lignina fracionada em comparação com a testemunha. Para os adesivos com adição de lignina, no início da síntese, a formulação LUF 2,0% teve o maior tempo de armazenamento (53 dias). Enquanto, para a formulação com substituição no final da síntese a formulação LUF 0,5% teve o maior valor (36 dias). Podemos observar que o tempo de

armazenamento da ureia-formaldeído (14 dias) foi elevado com a adição da lignina fracionada, em aproximadamente 74%.

Muitos adesivos monocomponentes aumentam a viscosidade durante o armazenamento, devido a continuidade da reação de polimerização, mesmo em uma taxa mais lenta (Selakjani *et al.*, 2021). Sendo assim, a viscosidade inicial do adesivo e a temperatura de armazenamento são fatores que podem alterar a vida útil de um adesivo, sendo inversamente proporcionais a este (Silva, 2015). Como as formulações com lignina fracionada tiveram menores viscosidade iniciais, devido à baixa polimerização inicial ocasionada pela presença do metanol, isso contribuiu para o aumento no tempo de armazenamento do adesivo, aumentando sua vida útil.

No estudo realizado por Selakjani *et al.* (2021), observaram aumento no período de armazenamento da resina ureia-formaldeído com a adição de compostos fenólicos sintéticos, de 25 para até 65 dias. Segundo esses autores, os compostos fenólicos também podem desempenhar um papel antioxidante quando incorporados na estrutura do adesivo, impedindo o crescimento da cadeia do polímero e resultando em uma baixa taxa de incremento de viscosidade durante o armazenamento.

4.4. Propriedades mecânicas das juntas coladas

A análise de variância indicou efeito significativo da etapa de substituição da lignina, da porcentagem de lignina e da interação entre elas na resistência ao cisalhamento. Na Tabela 7 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição seca, para os adesivos sintetizados.

Tabela 7 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição seca, de juntas coladas de lâminas de pinus

Etapa de substituição da lignina na síntese	Resistência ao cisalhamento (MPa)		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	4,15 ^(0,64) aA*	3,81 ^(0,68) aA*	3,18 ^(0,46) bA*
Final	3,22 ^(0,41) aB*	3,21 ^(0,39) aB*	3,19 ^(0,55) aA*
UF (testemunha)	2,44 ^(0,24)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

A lignina promoveu incremento na resistência ao cisalhamento para ambas as etapas de substituição de lignina, sendo aproximadamente 41% e 24% superior a testemunha para a

substituição de lignina na etapa inicial e final da síntese, respectivamente. Valores semelhantes de resistência de ligação foi observado por Boussetta *et al.* (2021) para adesivo lignina-ureia-formaldeído de 3,82 a 4,84 MPa, para diferentes tipos de lignina e razões molares.

A resistência da colagem está relacionada a quantidade de ligações cruzadas existentes no adesivo após a cura (Yang *et al.*, 2019). Sendo assim, a lignina fracionada mais homogênea e reativa, pode ter contribuído para as reações de polimerização do adesivo, promovendo a melhoria da resistência mecânica ao cisalhamento. Principalmente a lignina adicionada no início da síntese, que teve mais tempo para reagir e formar ligações.

Para a substituição de lignina no início da síntese, os adesivos produzidos com 0,5% e 1,0% de lignina tiveram os maiores valores para resistência ao cisalhamento. Para os adesivos produzidos com substituição no final da síntese não houve diferença estatística entre as porcentagens de lignina, tendo valor médio de resistência ao cisalhamento de 3,21 MPa. Além disso, apenas os adesivos LUF 0,5% e 1,0% tiveram diferença estatística entre as etapas de substituição de lignina, os adesivos com substituição na etapa final foram inferiores as formulações com substituição etapa inicial da síntese.

Um comportamento semelhante foi observado por Selakjani *et al.* (2021) com a adição de compostos fenólicos (fenol, hidroxiquinol e 4-terc-butil catecol) ao adesivo ureia-formaldeído, na última etapa da síntese adesiva. Com a redução de 17% do módulo de ruptura, 19% do módulo de elasticidade e 23% força de ligação interna dos painéis MDF, em comparação com o adesivo UF. Pois, durante a cura a quente os compostos fenólicos podem desacelerar o crescimento da cadeia do polímero UF, retardando assim a formação da rede termofixa altamente reticulada (Selakjani *et al.*, 2021).

Na Tabela 8 estão os valores médios de resistência ao cisalhamento, para a condição de exposição dos corpos de prova a 90% de umidade relativa. A análise de variância indicou efeito significativo da etapa de substituição da lignina e da porcentagem de lignina adicionada, além da interação entre elas.

Tabela 8 – Valores médios de resistência ao cisalhamento expostas a 90% de umidade relativa de juntas coladas de lâminas de pinus

Etapa de substituição da lignina na síntese	Resistência ao cisalhamento (MPa)		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	4,11 ^(0,75) aA*	3,73 ^(0,62) aA*	2,95 ^(0,41) bA*
Final	3,08 ^(0,57) aB*	3,07 ^(0,51) aB*	3,01 ^(0,41) aA*
UF (testemunha)	2,44 ^(0,50)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

Podemos observar, que a adição de lignina no início da síntese teve os melhores resultados, exceto para a adição de 2,0% de lignina. Pois, a maior porcentagem de adição de lignina pode ter ocasionado uma maior agregação da lignina e redução da reação com os outros compostos da síntese, gerando uma interface indesejável entre a madeira e o adesivo, o que provocou a baixa resistência da adesão (Boussetta *et al.*, 2021).

O baixo desempenho das formulações com adição de lignina no final da síntese pode estar relacionado ao tempo insuficiente que a lignina teve para reagir com os outros compostos da síntese. Sendo assim, a adição da lignina no final da síntese pode ter afetado o crescimento da cadeia polimérica do adesivo lignina-ureia-formaldeído, retardando assim a formação da rede reticulada, o que reduziu a resistência mecânica das juntas coladas produzidas com estas formulações (Selakjani *et al.*, 2021).

Para o teste de cisalhamento na condição de 2 horas de imersão em água, a análise de variância também indicou efeito significativo da etapa de substituição da lignina e da porcentagem de lignina na resistência, conforme a Tabela 9.

Tabela 9 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição de 2 horas de imersão em água, de juntas coladas de lâminas de pinus

Etapa de substituição da lignina na síntese	Resistência ao cisalhamento (MPa)		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	3,23 ^(0,43) aA*	2,82 ^(0,44) bA*	2,8 ^(0,51) bA*
Final	1,91 ^(0,46) aB*	1,89 ^(0,41) aB*	1,71 ^(0,55) aB*
UF (testemunha)	2,29 ^(0,36)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

Dentre os tratamentos, a substituição de 0,5% lignina no início da síntese foi o que teve o maior valor para a resistência ao cisalhamento, tendo um incremento de 29% em relação a testemunha. Considerando a substituição na etapa inicial da síntese, a utilização da lignina fracionada, com maior homogeneidade e reatividade, contribuiu significativamente para o aumento das ligações entre grupos funcionais presentes na estrutura da lignina com o formaldeído, que é responsável pelo aumento da resistência mecânica ao cisalhamento (Boussetta *et al.*, 2021)

Para os adesivos sintetizados com a substituição de lignina no final, não houve diferença estatística entre as porcentagens de lignina adicionadas, sendo aproximadamente 20% inferiores a testemunha. Tal fato pode estar relacionado a baixa polimerização do adesivo e baixa resistência a hidrólise dos grupos hidroximetil em condições de alta umidade relativa, ocasionada pelo curto tempo de reação da lignina na síntese adesiva.

Para o teste de resistência ao cisalhamento, na condição de imersão em água durante 24 horas, houve efeito significativo da etapa de substituição da lignina e da porcentagem de lignina, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição de 24h de imersão em água, de juntas coladas de lâminas de pinus

Etapa de substituição da lignina na síntese	Resistência ao cisalhamento (MPa)		
	Porcentagem de lignina		
	0,5	1,0	2,0
Inicial	2,81 ^(2,81) aA*	2,54 ^(0,39) bA*	2,53 ^(0,24) bA*
Final	1,79 ^(0,30) aB ^{n.s}	1,78 ^(0,27) aB ^{n.s}	1,69 ^(0,45) aB ^{n.s}
UF (testemunha)	1,90 ^(0,36)		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúsculas na linha e mesma letra maiúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos entre parênteses representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

Para a substituição de lignina no início da síntese o adesivo com 0,5% de lignina foi superior as demais porcentagens de substituição, sendo 32% superior ao adesivo ureia-formaldeído. Esse resultado mostra que para a condição de substituição na etapa inicial da síntese, a adição de lignina fracionada melhorou a resistência a umidade do adesivo ureia-formaldeído, para todas as porcentagens de lignina adicionadas.

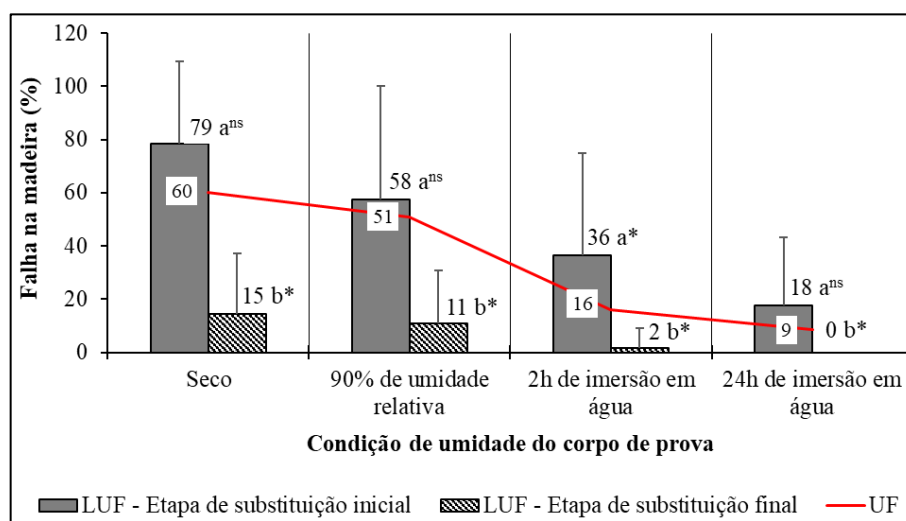
No estudo realizado por Lopes (2022), a adição de 6% de nanolignina ao adesivo ureia-formaldeído aumentou em 13% a resistência ao cisalhamento úmido, em relação a testemunha. Segundo a mesma autora, as nanoligninas atuaram com bloqueadores dos grupos terminais do

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, aumentando a resistência ao cisalhamento na condição úmida. O que também pode ter ocorrido com a adição de lignina fracionada ao adesivo ureia-formaldeído.

Para a adição de lignina no final da síntese, não houve diferença estatística entre as porcentagens de substituição de lignina para resistência ao cisalhamento na condição de 24h de imersão. Além disso, de modo geral para esta etapa de substituição, o valor médio de resistência ao cisalhamento foi aproximadamente 7,7% inferior a testemunha. Esta redução foi semelhante ao observado para o teste de cisalhamento na condição de 2h de imersão em água.

Na Figura 10 são apresentados os valores de porcentagem de falha na madeira para todas as formulações adesivas produzidas. Para esta propriedade não houve diferença estatística entre as porcentagens de lignina adicionadas (0,5; 1,0 e 2,0%). Porém, foi observado efeito significativo da etapa de substituição de lignina nesta propriedade.

Figura 10 – Valores médios de porcentagem de falha na madeira para as formulações adesivas sintetizadas



Onde: UF = Adesivo de ureia-formaldeído; LUF = Adesivo de lignina-ureia-formaldeído, com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% de lignina. Médias seguidas da mesma letra minúsculas, para a mesma condição de umidade do corpo de prova, não diferem entre si, pelo teste Tukey a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett, a 95% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). As barras no topo do gráfico de coluna representam o desvio padrão. Fonte: O autor.

As formulações com a substituição de lignina no início da síntese tiveram porcentagens de falha na madeira superiores as obtidas na substituição no final da síntese, para todas as condições de umidade dos corpos de provas analisadas, seguindo o mesmo comportamento da

resistência mecânica ao cisalhamento. Tal fato pode estar relacionado com a maior reticulação da lignina com o formaldeído, para os tratamentos com substituição de lignina no início da síntese, o que resultou em uma melhor força de ligação entre o adesivo e a madeira (Chen *et al.*, 2023).

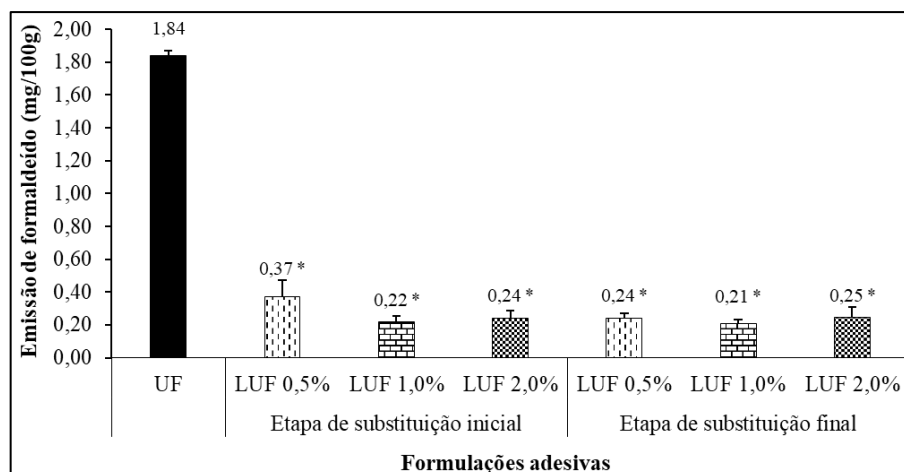
As formulações com substituição de lignina no final da síntese foram estatisticamente diferentes do adesivo ureia-formaldeído, com valores de porcentagem de falha na madeira inferiores a testemunha. Já para os adesivos produzidos com substituição de lignina no início da síntese, apenas a condição de 2 horas de cisalhamento foi estatisticamente diferente da testemunha, com porcentagem de falha na madeira 56% superior a obtida para o adesivo de ureia-formaldeído.

De acordo com a norma ASTM D2559 e D5771, as juntas coladas devem apresentar pelo menos 75 e 60% de falha na madeira, considerando o uso estrutural e não estrutural, respectivamente (ASTM, 2000). Sendo assim, apenas as formulações adesivas produzidas com substituição de lignina no início da síntese, para a condição de umidade a seco, atenderam aos limites estabelecidos pelas normas.

4.5. Quantificação da emissão de formaldeído

Os valores médios de emissão de formaldeído de cada formulação adesiva estudada são mostrados na Figura 11. Podemos observar que os adesivos produzidos com a lignina fracionada tiveram níveis de toxicidade muito mais baixos, com redução na emissão de formaldeído de até 88% em relação ao adesivo de ureia-formaldeído. Não houve diferença estatística entre as etapas de adição de lignina (inicial e final) e entre as porcentagens de lignina adicionada (0,5; 1 e 2%) para a emissão de formaldeído.

No entanto, os adesivos lignina-ureia-formaldeído foram estatisticamente inferiores ao adesivo ureia-formaldeído. Vale ressaltar que dentre os adesivos lignina-ureia-formaldeído, o adesivo LUF 0,5% com adição de lignina no início da síntese teve o maior valor médio de emissão de formaldeído 0,37 mg/100g de amostra, mesmo assim com redução de aproximadamente 80% na emissão em relação ao adesivo de ureia-formaldeído.

Figura 11 – Valores médios da emissão de formaldeído dos adesivos produzidos

Onde: UF = Adesivo de ureia-formaldeído; LUF = Adesivo de lignina-ureia-formaldeído, com concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0% de lignina. As barras no topo do gráfico de colunas são os desvios padrão. * indica diferença significativa entre a média e a testemunha, pelo teste de Dunnett a 95% de probabilidade ($\alpha=0,05$). Fonte: O autor.

O formaldeído pode reagir eficientemente com composto fenólicos nos locais livres do anel, formando ligações metileno que leva a uma redução do teor de formaldeído livre no adesivo e na emissão do painel (Selakjani *et al.*, 2021). Os resultados obtidos para emissão de formaldeído para todos os adesivos produzidos estão dentro da classe E1 e atenderam os requisitos de máximo 8mg/100g da norma NBR 14810-2 (ABNT, 2018). Atendendo também as normas de emissão de formaldeído de outros países/bloco como a China (GB18580) e União Europeia (EN 120), considerando o mesmo método de análise. Portanto, a adição da lignina ao adesivo ureia-formaldeído é capaz de reduzir a emissão de formaldeído livre.

Selakjani *et al.* (2021), também observaram a redução de 48% na emissão de formaldeído com a adição de fenol sintético ao adesivo ureia-formaldeído, evidenciando que os compostos fenólicos são eficazes para reduzir a emissão de formaldeído de adesivos ureia-formaldeído. No entanto, a utilização da lignina fracionada proporcionou maior redução da emissão de formaldeído que o fenol sintético, mostrando o potencial para a utilização da lignina em adesivos.

Os adesivos LUF 1% foram os que tiveram os menores valores para emissão de formaldeído, indicando uma quantidade ótima de lignina a ser adicionada para obter a menor emissão. Está redução pode estar relacionada a interação da lignina com os grupos hidroximetil terminais do adesivo, agindo como bloqueadores, impedindo a dissociação destes grupos e consequente liberação do formaldeído (Lopes, 2022).

As propriedades mecânicas e emissões de formaldeído são os principais fatores avaliados para aplicações de adesivos a base de ureia em nível industrial (Selakjani *et al.*, 2021).

Os resultados obtidos nesta pesquisa evidenciam que além da redução da emissão de formaldeído, os adesivos produzidos com adição de lignina fracionada tiveram aumento nos valores de resistência ao cisalhamento. Evidenciando o potencial da utilização da lignina para produção de adesivos para madeira de alto desempenho.

5. CONCLUSÕES

O fracionamento da lignina kraft, modificada termicamente, utilizando solvente orgânico teve um impacto significativo nas propriedades da lignina e dos adesivos sintetizados. A caracterização da lignina fracionada revelou maiores teores de carbono e menor teor de cinzas, indicando uma fração potencialmente mais pura e reativa. Os adesivos produzidos com a lignina fracionada tiveram aumento na resistência ao cisalhamento das juntas coladas de madeira e uma redução substancial na emissão de formaldeído livre.

Os adesivos produzidos com a lignina fracionada demonstraram uma redução na viscosidade e no tempo de trabalho, juntamente com um aumento no tempo de armazenamento, indicando melhor processabilidade e armazenamento dos adesivos. Além disso, a resistência ao cisalhamento dos adesivos com lignina fracionada foi significativamente superior ao adesivo ureia-formaldeído, especialmente nas formulações com adição de lignina no início da síntese.

Quanto à emissão de formaldeído, todos os adesivos produzidos com lignina fracionada apresentaram uma redução na porcentagem de formaldeído emitido, alcançando uma redução de até 88%. Isso sugere que o uso da lignina fracionada, em baixos percentuais, é eficaz na redução da emissão de formaldeído livre dos adesivos.

Portanto, o uso da lignina fracionada, obtida por fracionamento com solvente orgânico, para a síntese de adesivos lignina-ureia-formaldeído, representa uma abordagem promissora para a produção de adesivos mais sustentáveis e eficazes, com potencial para reduzir os impactos ambientais e melhorar o desempenho das juntas coladas de madeira.

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, 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.

ARO, T.; FATEHI, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. **ChemSusChem**, v. 10, p. 1861–1877, 2017.

ASHORI, A.; AYRILMIS, N.; HEYDARI, V. Enhancing interfacial adhesion through coupling agent incorporation in plywood/plastic waste composite materials. **International Journal of Adhesion and Adhesives**. v. 88, n. 127, p. 1–10, 2023.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14810-2** - Chapas de madeira aglomerada, parte 2: requisitos e método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

BARBOSA, L.C.A.; MALTHA, C.R.A.; SILVA, V.L.; COLODETTE, J.L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). **Química Nova**, v. 31, p. 2035-2014, 2008.

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, 2019.

BORGES, F. P. **Study of fractionation methods of eucalyptus kraft lignin for application in biorefinery**. 2022. 60 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2022.

BOUSSETTA, A.; BENHAMOU, A. A.; BARBA, F. J.; IDRISSE, M. EL., GRIMI, N.; AMINE MOUBARIK, A. Experimental and theoretical investigations of lignin-urea-formaldehyde

wood adhesive: Density functional theory analysis. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, p. 104, 2021.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* (L) Speg., nas propriedades dos adesivos**. 2006. 182 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

CHEN, Y.; SHEN, J.; WANG, W.; LIN, L.; LV, R.; ZHANG, S.; MA, J. Demethylation of lignin with mild conditions and preparation of green adhesives to reduce formaldehyde emissions and health risks. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, 2023.

DEMUNER, I. F.; GOMES, F. J. B.; COURA, M. R.; GOMES, J. S.; DEMUNER, A. J.; CARVALHO, A. M. M. L.; SILVA, C. M. Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 156, 2021.

DESSBESELL, L.; PALEOLOGOU, M.; LEITCH, M.; PULKKI, R.; XU, C. Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 1-11, 2020.

DIAS, L. M. S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2014.

DUVAL, A.; VILAPLANA, F.; CRESTINI, C.; LAWOKO, M. Solvent screening for the fractionation of industrial kraft lignin. **Holzforschung**, v. 70, n. 1, p. 11-20, 2016.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

GUO, W.; SUN, S.; WANG, P.; A, CHEN, H.; ZHENG, J.; LIN, X.; QIN, Y.; QIU, X. Successive organic solvent fractionation and homogenization of technical lignin for polyurethane foam with high mechanical performance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 221, p. 913–922, 2022.

HUANG, H.; ZHENG, C.; HUANG, C.; WANG, S. Dissolution behavior of ionic liquids for different ratios of lignin and cellulose in the preparation of nanocellulose/lignina blends. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 657, p. 767–777, 2024.

JÄÄSKELÄINEN, A.-S.; LIITIÄ, T.; MIKKELSON, A.; TAMMINEN, T. Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignina homogeneity and purity. **Industrial Crops and Products**, v. 103, p. 51–58, 2017.

LI, Y.; CHEN, M.; SHI, Q.; XIE, X.; GUO, Y. Biomass fractionation techniques impact on the structure and antioxidante properties of isolated lignins. **Separation and Purification Technology**, v. 330, 2024.

LOPES, T. A. **Nanopartículas de lignina kraft para modificação do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira**. 2022. 150 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2022.

LV, K.; CHEN, Z.; ZHANG, J.; LIU, Y.; LONG, J. Mechanistic Insights into formation of residual solid in lignin depolymerization. **ChemSusChem**, v. 16, n. 23, 2023.

MA, Z.; SUN, Q.; YE, J.; YAO, Q.; ZHAO, C. Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of álcali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 116–124, 2016.

OLIVEIRA, F. P. **Enriquecimento de grupos carboxila e hidroxilas fenólicas em frações da lignina kraft alcalina obtidas por fracionamento por solventes**. 2020. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2020.

PARK, S. Y.; KIM, J.Y.; YOUN, H. J.; CHOI, J.W. Fractionation of lignin macromolecules by sequential organic solvents systems and their characterization for further valuable applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 793–802, 2018.

PONNUDURAI, A.; SCHULZE, P.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; LORENZ, H. Effect of feed concentration in solvent/anti-solvent precipitation fractionation of lignin: Impact on lignins structure-property correlations. **Separation and Purification Technology**, v. 337, 2024.

PONNUCHAMY, V.; GORDOBIL, O.; DIAZ, R. H.; SANDAK, A.; SANDAK, J. Fractionation of lignin using organic solvents: A combined experimental and theoretical study. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p 792–805, 2021.

QU, J.; HAN, Q.; GAO, F. QIU, J. Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation. **New Carbon Materials**, v. 32, n. 1, p. 86-91, 2017.

RIDHO, M. R.; LUBIS, M A. R.; NAWAWI, D. S.; FATRIASARI, W. Optimization of areca leaf sheath nanolignin synthesis by a mechanical method for in situ modification of ultra-low molar ratio urea-formaldehyde adhesives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 271, p. 132614, 2024.

RUWOLDT, J.; CHINGA-CARRASCO, G.; TANASE-OPEDAL, M. Sustainable Materials from Organosolv Fibers and Lignin, Kraft Fibers, and Their Blends. **Polymers**, v. 16, p. 377, 2024.

SCAN – Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee. **Scan Test Methods**, 1993.

SELAKJANI, P. P.; DORIEH, A.; PIZZI, A.; SHAHAVI, M. H.; HASANKHAH, A.; SHEKARSARAE, S.; ASHOURI, M.; MOVAHED, S. G.; ABATARI, M. N. Reducing free formaldehyde emission, improvement of thickness swelling and increasing storage stability of novel medium density fiberboard by urea-formaldehyde adhesive modified by phenol derivatives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 111, p. 102962, 2021.

SHIMIZU, S.; YOKOYAMA, T.; AKIYAMA, T.; MATSUMOTO, Y. Reactivity of lignin with different composition of aromatic syringyl/guaiacyl structures and erythro/threo side chain structures in β -O-4 type during alkaline delignification: as a basis for the different degradability

of hardwood and softwood lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 26, 2012.

SHMULSKY, R.; DOWD, M.K.; LOPES, D.J.V.; MILLER JR., G.D.; ENTSMINGER, E.D. Production of yellow poplar interior plywood with cottonseed-based protein adhesives. **Wood and Fiber Science**, v. 53, p. 206–215, 2021.

SILVA, G. C. **Qualidade de painéis aglomerados produzidos com adesivos à base de lignosulfonato e uréia-formaldeído**. 2015. 95 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

TAGAMI, A.; GIOIA, C.; LAUBERTS, M.; BUDNYAK, T.; MORIANA, R.; LINDSTRÖM, M. E.; SEVASTYANOVA, O. Solvent fractionation of softwood and hardwood kraft lignins for more efficient uses: Compositional, structural, thermal, antioxidant and adsorption properties. **Industrial crops and products**, v. 129, p. 123-134, 2019.

TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Tappi Standard Methods**, Atlanta: TAPPI 2002.

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

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **Preparation of wood for chemical analysis: T264 om-88**. Atlanta, 1996.

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.

WANG, X.; LENG, W.; NAYANATHARA, R. M. O.; MILSTED, D.; EBERHARDT, T. L.; ZHANG, Z.; ZHANG, X. Recent advances in transforming agricultural biorefinery lignins into value-added products. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, 2023.

WANG, Y-Y.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2-25, 2020.

WANG, Z.; XUE, J.; QU, J.; LIU, W. Synthesis of wood lignin-urea-formaldehyde resin adhesive. **Advanced Materials Research**, v. 560–561, p. 242–246, 2012.

YADAV, S.M.; YUSOH, K. B. Subsurface mechanical properties and subsurface creep behavior of wood-plastic composites reinforced by organoclay. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 26, p. 114–121, 2019.

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.

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.

ZHANG, S.; WANG, J.; LU, Z.; LI, W.; CHEN, H.; YUE, F. Direct fractionation of low molecular weight lignin from Eucalyptus kraft black liquor by green solvents. **Industrial Crops & Products**, v. 216, p. 118774, 2024.

ZHANG, W.; SATHITSUKSANO, N.; SIMMONS, B.A.; FRAZIER, C.E.; BARONE, J.R.; RENNECKAR, S. Revealing the thermal sensitivity of lignin during glycerol thermal processing through structural analysis. **RSC Advances**, v. 6, p. 30234–30246, 2016.

CONCLUSÕES GERAIS

Tanto o tratamento térmico do licor negro kraft, quanto o fracionamento da lignina kraft, modificada termicamente, com solvente orgânico foram abordagens eficazes e promissoras para melhorar as propriedades da lignina para adição em adesivos à base de ureia-formaldeído utilizados na colagem de madeira.

Ficou evidenciado no segundo capítulo que o tratamento térmico do licor negro promoveu modificações estruturais na lignina, resultando em uma lignina com maior reatividade e potencial para utilização em adesivos. A lignina modificada apresentou uma maior quantidade de lignina solúvel, teor de carbono elevado e aumento na presença de grupos funcionais fenol e catecol, indicando uma lignina mais reativa. A adição desta lignina nas formulações de adesivos lignina-ureia-formaldeído resultou em adesivos com maior resistência ao cisalhamento e significativamente menor emissão de formaldeído livre.

No terceiro capítulo, o fracionamento da lignina kraft modificada termicamente com solvente orgânico também mostrou resultados promissores. A lignina fracionada apresentou maiores teores de carbono e maior pureza, o que indica uma fração mais reativa. Os adesivos produzidos com essa lignina fracionada demonstraram melhor processabilidade, armazenamento e resistência ao cisalhamento, além de uma redução substancial na emissão de formaldeído livre, tornando-os mais adequados para aplicações de colagem de madeira.

Portanto, tanto o tratamento térmico do licor negro kraft quanto o fracionamento da lignina kraft modificada termicamente com solvente orgânico são estratégias viáveis para a produção de adesivos mais sustentáveis e eficazes, com potencial para reduzir os impactos ambientais e melhorar o desempenho das juntas coladas de madeira. Esses resultados fornecem uma base promissora para o desenvolvimento de adesivos mais adequados às necessidades da indústria de adesivos e de painéis de madeira, com menor emissão de compostos prejudiciais e maior resistência mecânica da linha adesiva na madeira. No entanto, são necessários estudos adicionais para otimizar as formulações e compreender completamente o impacto dessas modificações nas propriedades reológicas e ambientais dos adesivos.

RECOMENDAÇÕES

Investigar a otimização das formulações dos adesivos lignina-ureia-formaldeído, considerando diferentes proporções de lignina, ureia e formaldeído, bem como a influência de outros aditivos, visando alcançar um equilíbrio ideal entre propriedades mecânicas, reológicas e ambientais.

Realizar estudos de durabilidade dos adesivos em condições ambientais adversas, como exposição a variações de temperatura, umidade e luz solar, para avaliar a resistência dos adesivos lignina-ureia-formaldeído ao envelhecimento e deterioração ao longo do tempo.

Avaliar a viabilidade e a performance dos adesivos lignina-ureia-formaldeído em escala industrial, considerando aspectos como processabilidade, eficiência de produção, custos e impactos ambientais em larga escala.

Realizar estudos mais abrangentes sobre as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e outros gases prejudiciais durante a fabricação, aplicação e uso dos adesivos, visando garantir a segurança dos trabalhadores e dos consumidores, bem como atender às regulamentações ambientais.

Investigar o desempenho dos adesivos lignina-ureia-formaldeído em painéis de madeira em diferentes aplicações e condições de uso, como na fabricação de móveis, construção civil e revestimentos, para entender melhor sua aplicabilidade prática e identificar possíveis áreas de melhoria.

Desenvolver e aplicar métodos de caracterização avançados, como técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ressonância magnética nuclear (RMN), para investigar a estrutura molecular e as interações nos adesivos lignina-ureia-formaldeído em nível molecular, proporcionando percepções fundamentais para o aprimoramento do entendimento desses sistemas.

Essas pesquisas complementares seriam fundamentais para fornecer uma compreensão mais abrangente e aprofundada sobre as propriedades, desafios e potenciais aplicações dos adesivos lignina-ureia-formaldeído na indústria de adesivos e painéis de madeira, contribuindo para o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis, eficazes e seguras.