



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



ANDRINI KRINDGES

**LIGNINA MODIFICADA COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE FENOL
EM ADESIVOS FENÓLICOS APLICADOS EM LAMINADOS DE
MADEIRA**

Dissertação de Mestrado

Pato Branco

2025

ANDRINI KRINDGES

**UTILIZAÇÃO DA LIGNINA MODIFICADA NA SUBSTITUIÇÃO
PARCIAL DE FENOL EM ADESIVOS FENÓLICOS APLICADOS EM
LAMINADOS DE MADEIRA**

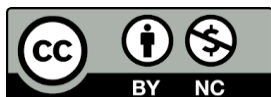
**Use of modified lignin in the partial replacement of phenol in phenolic
adhesives applied to wood laminates**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof^a Dra. Mariana de Souza Sikora
Coorientador: Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues

PATO BRANCO

2025



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



ANDRINI KRINDGES

**UTILIZAÇÃO DA LIGNINA MODIFICADA NA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE
FENOL EM ADESIVOS FENÓLICOS APLICADOS EM LAMINADOS DE MADEIRA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 07 de Fevereiro de 2025

Mariana De Souza Sikora, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Dra. Ana Paula Palaro Klein Hendges, Doutorado - Universidade Federal do
Paraná (Ufpr) Dr. Marcio Barreto Rodrigues, Doutorado - Universidade
Tecnológica Federal do Paraná Dra. Sirlei Dias Teixeira, Doutorado -
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dedico este trabalho à minha mãe Rosicler e aos
meus irmãos Fernanda e Augusto por serem a
minha inspiração.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é dedicado, com todo o meu carinho e gratidão, à minha mãe, Rosicler Krindges, pelo apoio incondicional e por garantir a oportunizar uma educação de qualidade.

Aos meus irmãos Fernanda Krindges e Augusto Krindges, por estarem ao meu lado, oferecendo apoio e encorajamento nos momentos de dificuldade.

Agradeço a minha orientadora Prof^a Dra. Mariana Sikora, pela sabedoria e apoio com que me guiou nesta trajetória. Sua disposição em auxiliar e buscar sempre o melhor foi essencial para o nosso progresso.

Agradeço à Prof.^a Dra Sirlei Dias, à Prof.^a Dra. Ana Klein e à pesquisadora Dra. Tainise pelo apoio essencial. Suas orientações, conhecimentos e sabedoria foram determinantes para que a pesquisa fluísse de forma eficiente e assertiva. Suas contribuições foram indispensáveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu Coorientador Dr. Marcio Barreto, por suas considerações valiosas.

Ao Laboratório Multiusuário de Ressonância Magnética Nuclear - LabRMN UFPR e ao Prof. Dr Kahlil Salome por contribuir com a nossa pesquisa.

Aos meus amigos Ana Cristina Mariott, Alan Beck Longo, Angela Sandrini, Carla Albert, Karoline Romanzini, Fernanda Melere e amigos que me apoiaram nesta caminhada.

Aos meus queridos professores Dr. Jeconias Guimarães e Prof.^a Dra. Ana Paula de Oliveira, obrigada pelo incentivo e suporte aos meus estudos.

À Central de Análises da UTFPR - Campus Pato Branco pela realização das análises FTIR, DSC e a Secretaria do Curso, pela cooperação.

Gratidão à empresa Polecola Química pelo suporte indispensável ao desenvolvimento desta pesquisa. Sua colaboração foi fundamental e essencial para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda humanidade. (MARIE CURIE).

RESUMO

Este estudo investiga os princípios da economia circular aplicados à lignina, um resíduo gerado no processo industrial de produção de celulose e papel. O objetivo central é explorar o potencial da lignina como substituto parcial do fenol na síntese de adesivos fenólicos, comparando-os com adesivos comerciais. Para isso, foram adotadas duas metodologias de pré-polimerização, utilizando lignina kraft como referência, a fim de avaliar possíveis melhorias no processo de síntese. As ligninas foram caracterizadas por meio de análises de FTIR, RMN de ^{13}C e ^1H . No FTIR, todos os espectros apresentaram grupos químicos semelhantes, mas nas ligninas fenoladas foram observadas vibrações exclusivas nas regiões de 691 e 758 cm^{-1} , atribuídas à adição de moléculas de fenol à lignina por reação nos grupos α -hidroxila nas posições orto ou para. No RMN de ^{13}C , todas as ligninas apresentaram unidades guaiacil e siringil, enquanto as ligninas fenoladas também exibiram unidades p-hidroxifenil, identificadas nas regiões de 129,4 e 126,1 ppm. A ligação β -O-4 foi detectada apenas na lignina hidroximetilada, que também mostrou maiores quantidades do grupo metilol em relação às demais. Para os adesivos fenólicos, foram realizados espectros de RMN de ^{13}C com substituição de 25% de fenol por lignina, comparando-se com o adesivo comercial. Os resultados indicaram similaridade entre todos os espectros e o adesivo comercial (FF-0%), evidenciando que a reticulação do adesivo não foi significativamente alterada pela substituição de fenol por lignina. Para validar o uso de lignina nos adesivos fenólicos, foram produzidos compensados de madeira com substituições de 25% e 50% de fenol por lignina. Os resultados mostraram que ambas as substituições atenderam às exigências da norma NBR 12466-2, destacando o potencial da lignina como alternativa sustentável ao fenol. A amostra FFL-25% apresentou o melhor desempenho na condição de vácuo/pressão, superando inclusive a amostra comercial em termos de resistência à fibra. Já a amostra de compensado com adesivos FFLF-50% mostrou desempenho superior em relação às demais substituições de 50%, com resultados iguais ou superiores às amostras de FFLH-25% e FFL-25%. De forma geral, o estudo demonstra o potencial de aplicação da lignina como substituto parcial do fenol na produção de adesivos fenólicos, proporcionando ganhos ambientais e contribuindo para o desenvolvimento de produtos mais sustentáveis e competitivos.

Palavras-chave: lignina; adesivo; unidades fenólicas; RMN ^{13}C .

ABSTRACT

This study investigates the principles of circular economy applied to lignin, a residue generated in the industrial process of pulp and paper production. The main objective is to explore the potential of lignin as a partial substitute for phenol in the synthesis of phenolic adhesives, comparing them with commercial adhesives. For this purpose, two pre-polymerization methodologies were adopted, using kraft lignin as a reference, in order to evaluate possible improvements in the synthesis process. The lignins were characterized by means of FTIR, ^{13}C and ^1H NMR analyses. In FTIR, all spectra presented similar chemical groups, but in the phenolated lignins, exclusive vibrations were observed in the regions of 691 and 758 cm^{-1} , attributed to the addition of phenol molecules to lignin by reaction in the α -hydroxyl groups in the ortho or para positions. In the ^{13}C NMR, all lignins presented guaiacyl and syringyl units, while the phenolated lignins also exhibited p-hydroxyphenyl units, identified in the regions of 129.4 and 126.1 ppm. The β -O-4 bond was detected only in the hydroxymethylated lignin, which also showed higher amounts of methoxyls compared to the others. For the phenolic adhesives, ^{13}C NMR spectra were performed with 25% substitution of phenol for lignin, comparing them with the commercial adhesive. The results indicated similarity between all spectra and the commercial adhesive (FF-0%), evidencing that the crosslinking of the adhesive was not significantly altered by the substitution of phenol for lignin. To validate the use of lignin in the phenolic adhesives, plywoods were produced with substitutions of 25% and 50% of phenol for lignin. The results showed that both substitutions met the requirements of NBR 12466-2, highlighting the potential of lignin as a sustainable alternative to phenol. The FFL-25% sample showed the best performance under vacuum/pressure conditions, even surpassing the commercial sample in terms of fiber strength. The plywood sample with FFLF-50% resin showed superior performance in relation to the other 50% substitutions, with results equal to or superior to the FFLH-25% and FFL-25% samples. Overall, the study demonstrates the potential application of lignin as a partial substitute for phenol in the production of phenolic adhesives, providing environmental gains and contributing to the development of more sustainable and competitive products.

Keywords: lignin; adhesive; phenolic units; ^{13}C NMR.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Composição estrutural da lignina e seus monômeros fenólicos constituintes	15
Figura 2 - Mecanismo da reação de polimerização	18
Figura 3 - Aplicações dos adesivos fenólicos	20
Figura 4 - Processos operacionais para a extração da lignina técnica	22
Figura 5 - Mecanismo químico da fenolação	24
Figura 6 - Mecanismo químico da hidroximetilação	26
Figura 7- Lignina kraft comercial	26
Figura 8 – Síntese de pré-polimerização da lignina kraft.....	27
Figura 9 - Preparo e testes físicos do compensado.....	34
Figura 10 - Esquema de colagem e prensa dos compensados.....	35
Figura 11 - Prensa hidráulica	35
Figura 12- Dimensões e corte dos corpos de prova para os ensaios de tração conforme a NIST	36
Figura 13 - Máquina de ensaio EMIC	37
Figura 14 - Espectro FTIR da lignina kraft e pré-polimerizada (a) espectro completo (b) espectro expandido	39
Figura 15 - Espectros ¹³ C RMN das ligninas.....	41
Figura 16 - Espectros ¹ H RMN das ligninas	43
Figura 17- Espectros ¹³ C RMN das adesivoss com 25% de substituição por lignina.....	46
Figura 18 - Curvas exotérmicas das amostras de adesivos fenólicos	47
Figura 19 - Porcentual de fibras para os testes de (a) vácuo/pressão e (b) fervura.	49
Figura 20 - Tensão de ruptura para os testes de (a) vácuo/pressão e (b) fervura	50
Quadro 1 - Corpos de prova dos compensando na assemblagem de 8 horas...	52
Figura 21 - Coloração da adesivos sem/com lignina.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de monômeros em diferentes tipos de lignina e suas ligações químicas	17
Tabela 2 – Critérios de aprovação do compensado segundo a NBR 12466-2 ...	37
Tabela 3 - Vibrações dos espectros de FTIR	38
Tabela 4 - Vibrações do RMN de C¹³ para a lignina.....	41
Tabela 5 - Vibrações do RMN de ¹H para a lignina	43
Tabela 6 - Análises físico químicas dos adesivos.....	45
Tabela 7 - Principais resultados da análise DSC para os adesivos.....	48

LISTA DE AREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAGR	Taxa de Crescimento Anual Composta
DCS	Calorímetro diferencial exploratório
EMIC	Máquina universal de ensaios
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
NBR	Norma Brasileira
NIST	National Institute Of Standards And Technology
¹³ C RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
¹ H RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1 Lignina.....	14
2.2 Adesivos fenólicos.....	18
2.2.1 Síntese	18
2.2.2 Aplicações Industriais.....	20
2.2.3 Mercado e Perspectivas	20
2.3 Métodos de extração da lignina	21
2.4 Métodos de pré-polimerização química da lignina técnica	23
3 MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1 Modificação química da lignina técnica	26
3.1.1 Fenolação.....	27
3.1.2 Hidroximetilação	28
3.2 Caracterização da lignina	28
3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	28
3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹³ C	29
3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H	29
3.3 Síntese dos adesivos fenólicos	29
3.3.1 Síntese do adesivo	29
3.4 Caracterização dos adesivos fenólicos.....	30
3.4.1 Análises físico química do adesivo.....	30
3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹³ C	33
3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
3.5 Aplicação do adesivo fenólico em laminados de madeira	33
3.5.1 Preparação do compensado	33
3.5.2 Ensaio de cisalhamento.....	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
4.1 Caracterização da lignina	38
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹³ C	40

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear RMN de ^1H	42
4.2 Caracterização dos adesivos fenólicos.....	44
4.2.1 Análise físico química dos adesivos fenólicos	44
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C dos adesivos	45
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
4.3 Ensaios de cisalhamento dos compensados	48
5 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a preocupação com a escassez de reservas de combustíveis fósseis tem aumentado, especialmente entre a comunidade científica. Em resposta ao cenário atual, estão sendo desenvolvidas alternativas e tecnologias para substituir os produtos derivados do petróleo por fontes mais sustentáveis (JIANG *et al.*, 2018). Entre essas fontes renováveis, a lignina se destaca, tornando-se um recurso valioso em pesquisas científicas e na indústria, especialmente para a produção de bioprodutos poliméricos, como adesivos fenólicos. As características da lignina a tornam uma opção interessante para reduzir a dependência excessiva do petróleo, promovendo a ideia de economia circular (RODRIGUES *et al.*, 2023).

Segundo Younesi-Kordkheili; Pizzi, (2021), a lignina é caracterizada por ser uma macromolécula altamente abundante em nosso ecossistema e estar presente na parede celular vegetal das plantas, ao lado da celulose e da hemicelulose. É um biopolímero tridimensional e amorfo, aromático, composto por unidades de fenilpropano com uma cadeia molecular extremamente ramificada e complexa, possuindo ligações covalentes do tipo carbono-carbono e ligantes éter.

O interesse dos pesquisadores pela lignina se justifica pela presença de unidades fenólicas em sua composição estrutural, o que a torna semelhante ao fenol. Dessa forma, o uso da lignina se mostra apropriado como substituto de matérias-primas derivadas do petróleo, especialmente na indústria de adesivos fenólicos. A substituição de uma parte significativa do fenol na síntese de adesivos fenólicos pode resultar na redução de custos e permite a adoção do conceito de química verde (ZHEN *et al.*, 2021).

A síntese de adesivos fenólicos baseia-se na reação de condensação do fenol com o formaldeído, ambos reconhecidos pelo seu impacto ambiental negativo (GAO *et al.*, 2021). A substituição parcial do fenol por lignina modificada não apenas reduz a dependência de recursos fósseis, que são limitados e exigem processos operacionais complexos, elevando o custo do produto devido à instabilidade comercial dessas commodities, mas também contribui para um menor impacto ambiental. A lignina, sendo um biopolímero abundante e renovável, promove uma alternativa mais sustentável, reduzindo o carbono emitido no processo e minimizando a liberação de compostos tóxicos, favorecendo assim a produção de adesivos mais ecológicos e

alinhados aos princípios da química verde. Neste sentido, a lignina pode desempenhar um papel promissor como substituto parcial do fenol na síntese de adesivos fenólicos, com o objetivo de diminuir a dependência de recursos fósseis, aumentar o valor agregado, promover a economia circular na cadeia de produção e tornar o produto rentável.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nas últimas décadas a limitação de reservas fósseis vem sendo uma preocupação para todos, em especial para a comunidade científica. Desta forma, tecnologias vêm sendo desenvolvidas a fim de viabilizar a substituição de derivados de petróleo por recursos sustentáveis. Dentre estes recursos renováveis, a lignina ganha destaque e torna-se uma biomassa de valor agregado na indústria para a síntese de bioprodutos poliméricos, especialmente em adesivos fenólicos, devido a suas características e propriedades aromáticas. Seu uso pode mitigar a excessiva demanda de recursos oriundos do petróleo e incentivar a economia circular (BERNHARDT *et al.*, 2021).

2.1 Lignina

Em virtude das suas propriedades químicas e estruturais, a lignina comercial vem sendo objeto de muitos estudos, não se limitando apenas em adesivos fenólicos, mas em outras aplicações rentáveis e de valor agregado. O uso da lignina pode promover o desenvolvimento em outras áreas de produtos bioquímicos e de biopolímeros como, fibras de carbono, tensoativos, dispersantes, adesivos epóxi e de poliuretano, energia, materiais de construção, cosméticos, agricultura entre outras aplicações (XU; FERDOSIAN, 2017).

Aproximadamente 15-35% do peso da biomassa lignocelulósica presente nas plantas é lignina, a qual confere rigidez e resistência à estrutura. A composição e o teor de lignina variam conforme a origem da fonte vegetal, sendo afetados também pelas condições climáticas e período de cultivo. Tais parâmetros influenciam nas propriedades como dureza e densidade (PANG *et al.*, 2017).

A estrutura química da lignina apresenta uma cadeia extensa e ramificada,

negro do processo kraft. Segundo Ghorbani, *et al.*, (2018) e Ang, *et al.*, (2019) a estrutura molecular da lignina constitui-se de três monômeros fenólicos principais: *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) ligados principalmente por ligações éter, na posição C3 ou C5 não substituída no anel aromático, como α -O-4, β -O-4, β - β , 5-5. Estas ligações compreendem aproximadamente 40 a 60% da molécula, sendo a ligação β -O-4 a predominante na estrutura, tanto em madeira macia quanto em madeira dura.

A ligação β -O-4 é a mais importante, pois influencia diretamente na estrutura molecular, proporcionando posições orto livres, as quais facilitam a degradação e a substituição aromática eletrofílica com o formaldeído (XU; FERDOSIAN, 2017). Além disso ligações do tipo éter como a β -O-4, são ligações cliváveis, ou seja, precisam de menos energia para a sua quebra, podendo ser mais facilmente despolimerizada em moléculas menores (MEI *et al.*, 2019).

Conforme a estrutura das unidades monoméricas representadas na Figura 1, as unidades *p*-hidroxifenil possuem grau de condensação muito maior que as unidades guaiacil e siringil, devido as posição orto livre C3 ou C5 do anel aromático. Em razão disso, as unidades guaiacil são mais condensáveis que as unidades siringil, embora estejam mais presentes em madeiras macias, apresentam massa molar maior quando comparadas com madeiras duras, o que dificulta algumas ligações químicas, como por exemplo reações de hidroximetilação (ANG *et al.*, 2019).

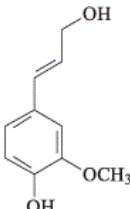
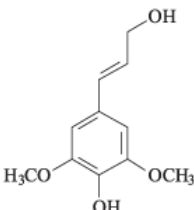
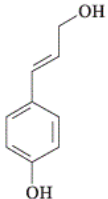
A proporção de *p*-hidroxifenil, guaiacil e siringil sofre variações de acordo com a origem da lignina e a metodologia empregada para a sua extração, dificultando sua aplicação direta em adesivos fenólicos (GOUVEIA *et al.*, 2020).

Para a madeira de eucalipto a proporção das unidades fenólicas estão fragmentadas em (50-75%) de siringil, (25 - 50%) de guaiacil e apenas alguns traços de *p*-hidroxifenil (LOURENÇON *et al.*, 2020). As unidades de *p*-hidroxifenil tornam a lignina mais atrativa e aplicável, isto porque apresentam as posições C3 e C5 livres, tornando a estrutura molecular mais reativa e solúvel, devido a maior similaridade com a molécula do fenol e ao grau de condensação (PANG *et al.*, 2017). Tais características tornam a lignina interessante na síntese de bioprodutos poliméricos, como adesivos fenólicos.

Conforme a Tabela 1, adaptada do estudo de Mei *et al.*, (2019), os resultados encontrados para o percentual das unidades monoméricas fenólicas em madeiras

duras correlaciona com os encontrados em outros estudos, assim como as ligações éster β -O-4 e carbono-carbono presentes em sua estrutura química (ZAWADZKI *et al.*, 2021).

Tabela 1 - Quantidade de monômeros em diferentes tipos de lignina e suas ligações químicas

Monômeros	Madeira macia	Madeira dura	Gramíneas
Guaiacil 	>95%	25-50%	33-80%
Siringil 	0%	46-75%	20-54%
<i>p</i>-hidroxifenil 	<5	0-8%	5-33%
Tipos de ligações			
β -O-4	43-50%	50-65%	74-84%
4-O-5	4%	6-7%	nd
α -O-4	6-8%	4-8%	nd
5-5	10-25%	4-10%	nd
β - β	2-4%	3-7%	1-7%
β -5	9-12%	4-6%	5-11
β -1	3-7%	5-7%	nd

Fonte: adaptado de (MEI *et al.*, 2019)

¹ nd, nada detectado.

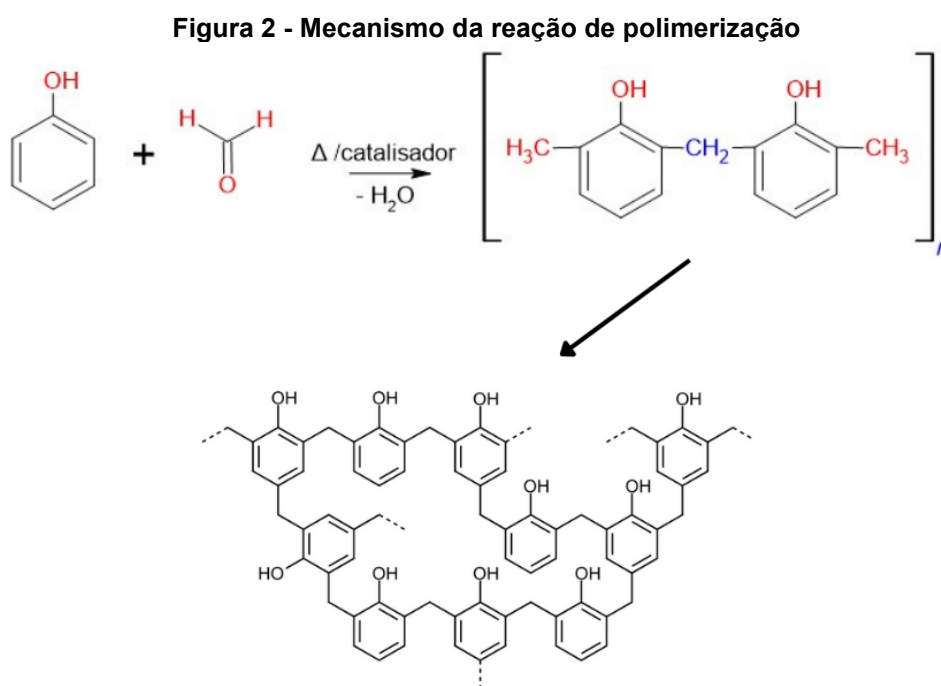
Grande parte da lignina técnica é extraída de madeiras macias e duras e com composições variadas decorrente ao seu processo de extração, fatores genéticos, parâmetros de cultivo, diante disto, o seu estudo e uso em escala produtiva torna-se complexo devido à sua heterogeneidade. Entretanto, alguns estudos apresentam

indicativos promissores na síntese de biopolímeros, como adesivos fenólicos (KALAMI *et al.*, 2018).

2.2 Adesivos fenólicos

2.2.1 Síntese

A síntese de adesivos fenólicos baseia-se na reação de condensação do fenol com o formaldeído conforme a Figura 2, os quais são substâncias prejudiciais ao meio ambiente. Ambos são recursos originários do petróleo, desta forma, são fontes limitadas e com custos variáveis, devido à instabilidade do mercado global. Nesta perspectiva, alternativas ecológicas e eficientes devem ser estudadas a fim de diminuir a dependência da produção com essas commodities (GALDINO *et al.*, 2023).



Fonte: Autoria própria (2025)

O fenol e o formaldeído são dois monômeros e quando combinados com o auxílio de um catalisador ácido ou básico e calor formam uma cadeia polimérica, originando um polímero ou adesivo fenólico. A formação desta cadeia polimérica dependerá do tipo de catalisador usado, concentração de reagentes e o processo operacional envolvido na fase de condensação, como temperatura e tempo. Estas

variáveis determinam a estrutura molecular e as propriedades físico químicas do adesivo (PIZZI, 2017).

Os adesivos fenólicos segmentam-se em duas classes, adesivos do tipo Novolac e Resol, as quais se diferenciam pela razão molar entre fenol e formaldeído. Ou seja, os adesivos com maior composição de fenol em relação ao formaldeído são caracterizados por resinas novolacas, quando catalisadas em meio ácido. As do tipo resol, são catalisadas em meio básico, podendo ter uma razão molar maior ou menor em relação ao formaldeído (JOSÉ BORGES GOMES *et al.*, 2020).

Ademais, ainda são caracterizados em adesivos termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos podem ser fundidos quantas vezes forem necessárias sem alteração de suas propriedades. Já as adesivos termofixos são polimerizadas em dois estágios, o primeiro no processo de síntese e o segundo estágio pode ser a partir da adição de um catalisador e aumento de temperatura, desta forma finalizando o processo de polimerização e se tornando em um material rígido e irreversível (PIZZI, 2017).

A partir destas condições diferentes adesivos podem ser sintetizados, como adesivos para abrasivos, espumas florais, impregnação de papel e tecido, isolantes térmicos e acústicos, adesivos para compensados e entre outros (SETHUPATHY *et al.*, 2022).

Na indústria de compensados de madeira, os adesivos fenólicos são utilizados para colar lâminas de madeira uma a uma, devido a sua capacidade de formar ligações fortes entre as camadas de madeira, formando os painéis de compensados. Tais produtos são amplamente utilizados no setor de construção civil, móveis, embalagens e transportes, devido à sua alta resistência, além de suportar condições adversas como umidade e calor (PIZZI, 2017).

A norma NBR 12466-2 introduz a qualidade mínima exigida para placas de madeira contraplacado utilizadas na fabricação de móveis e construções. Necessariamente deve seguir as especificações de colagem e resistência, atribuindo propriedades mecânicas e assegurando o desempenho em condições climáticas adversas.

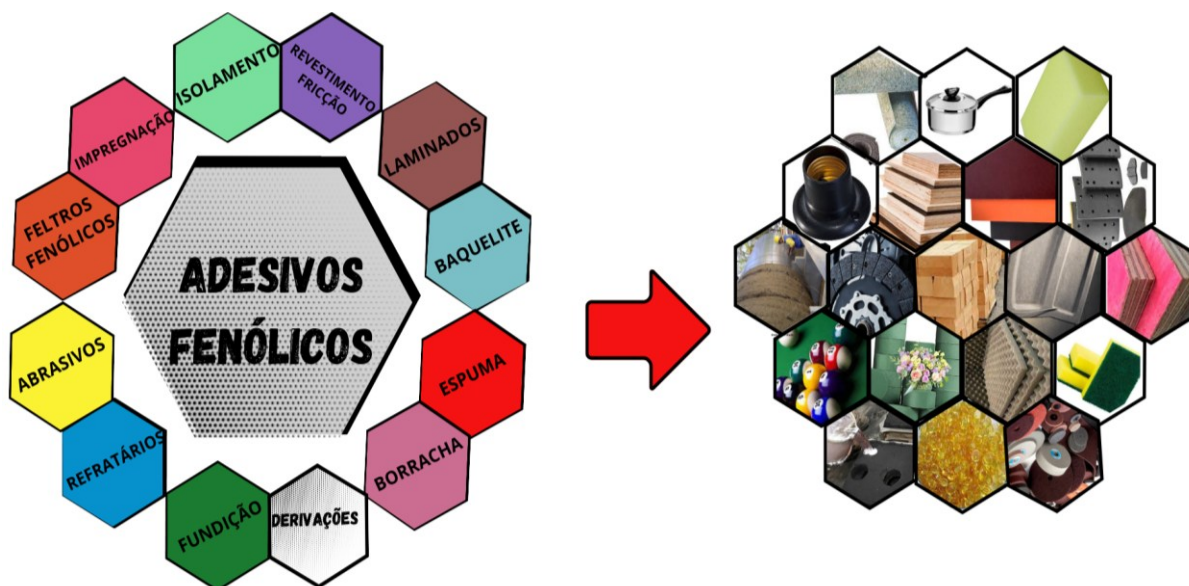
Adesivos para painéis compensados, são o principal produto da maioria das fábricas do setor resineiro, devido ao segmento de painéis de madeira no Brasil ser o

sétimo maior produtor mundial com 3% da produção, e majoritariamente dominado pela China com 50% da produção mundial (FAO, 2019).

2.2.2 Aplicações Industriais

Os adesivos fenólicos são classificados como polímeros e possuem propriedades como alta elasticidade, dureza superficial, resistência química, resistência ao fogo além de classificarem como isolantes elétricos (PIZZI, 2017) e (ANG et al., 2019). Tais características os tornam interessantes para uma infinidade de aplicações, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Aplicações dos adesivos fenólicos



Fonte: Autoria própria (2025)

2.2.3 Mercado e Perspectivas

No relatório publicado pela Mordor Intelligence (2021), foram analisadas as perspectivas do mercado global no setor de adesivos fenólicos. O estudo revelou uma taxa de crescimento anual composto (CAGR) de 4% para o período de 2021 a 2026.

A partir dessa perspectiva, é evidente a relevância do uso da lignina dada a notável expansão global do mercado de adesivos, considerando que cerca de 50 milhões toneladas de lignina são produzidas em todo o mundo e destinada à queima

para geração de vapor (ZHANG *et al.*, 2019).

Pesquisas realizadas por Song *et al.*, (2016), revelaram que 99% da lignina proveniente do processo kraft é incinerada para a produção de energia e vapor, restando menos de 1% para a síntese de bioprodutos comerciais com valor agregado, como a fabricação de polímeros fenólicos, surfactantes e dispersantes.

Os adesivos demandam 95% de fenol no seu processo produtivo, sendo este fenol oriundo do petróleo. Neste cenário, tornam-se necessárias estratégias para amenizar o esgotamento de reservas fósseis, idealizando e aprimorando técnicas que promovam a substituição do fenol, mantendo suas propriedades e especificidades finais (ZHOU *et al.*, 2020).

A motivação do uso de lignina como um substituto parcial do fenol, não está apenas associada à promoção da economia circular da lignina, mas também à utilização de um processo “verde” ou sustentável, usando a lignina, uma substância de fonte renovável com um preço mais acessível quando comparado com o preço do fenol (JOSÉ BORGES GOMES *et al.*, 2020).

Atualmente o preço médio do fenol por quilograma conforme o Sunsirs (2024), aproxima-se de R\$ 8,15. No entanto, o fenol é uma *commodity*, seu preço oscila conforme as variações do mercado. Em 2022, por exemplo, o fenol alcançou o preço de R\$ 11,56 por quilograma. Comparativamente, o preço médio do quilograma da lignina técnica é R\$ 7,60 e mesmo considerando o valor médio para o preparo da lignina modificada ainda se têm um valor muito abaixo do custo do fenol por quilograma, além de não possuir instabilidade em seu valor.

2.3 Métodos de extração da lignina

Existem técnicas bem consolidadas para a extração da lignina, como a polpação kraft, extração por sulfito de sódio, polpação de soda e organosolv. A polpação kraft é a mais utilizada na indústria, baseia-se em uma mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com pequenos pedaços de madeira, resultando em um licor branco, operando em altas temperaturas 150 – 180 °C. Seu processo simplificado o torna frequentemente usado, porém a lignina pode apresentar algumas impurezas devido a utilização do sulfeto em sua extração, dificultando a sua aplicabilidade (GALDINO *et al.*, 2023).

Na extração pelo processo de sulfito, usa-se uma solução aquosa de dióxido de enxofre com a presença de algum cátion, podendo ser sódio, amônio, magnésio ou cálcio. Embora a técnica seja amplamente utilizada, possui algumas desvantagens como a toxicidade no processo de extração, necessitando de técnicas de descontaminação do efluente para o seu possível descarte (LI *et al.*, 2020).

Para a técnica de polpação soda, a despolimerização da lignina acontece a partir da adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio com aquecimento a 160°C. A lignina apresenta-se fragmentada e solúvel em água, podendo ser precipitada com ácido. Já para a técnica de organosolv, a polpação é realizada a partir do cozimento com solventes orgânicos com o ponto de ebulição baixo podendo ser ácido acético, ácido fórmico, etanol e ácidos peroxiorgânicos. A precipitação da lignina na solução acontece a partir de condições de concentração, pH e temperatura. Para os processos de polpação de soda e lignina organosolv, a lignina extraída possui um grau de pureza maior, por estar livre de compostos de enxofre (PODSCHUN *et al.*, 2015). A Figura 4, esquematiza de forma simplificada os processos de extração de acordo com as suas variáveis operacionais mencionadas anteriormente.

Figura 4 - Processos operacionais para a extração da lignina técnica



Fonte: Autoria própria (2025)

Atualmente, 90% da lignina isolada nas indústrias, é extraída a partir do processo kraft e sulfito, dificultando a aplicação em produtos de alto valor agregado, devido ao seu baixo grau de pureza. Desta forma, é indispensável vias de purificação da lignina técnica, modificando suas propriedades e tornando seus parâmetros

estáveis e aceitáveis para que o produto esteja conforme aos parâmetros solicitados (RODRIGUES *et al.*, 2021).

A lignina técnica após extraída requer algumas modificações em sua característica estrutural, a fim de aproximar-se o máximo possível da molécula de fenol. Isto porque a lignina não é tão reativa quanto o fenol, sendo uma das características cruciais para as reações de hidroximetilação com o formaldeído na síntese de adesivos fenólicos (GAO *et al.*, 2021). A lignina deve apresentar grau de pureza elevado, baixa quantidade de carboidratos, índice de polidispersão e massa molar baixa, assim como, apresentar sítios ativos e ligações carbono-carbono, estas características auxiliam no aumento da reatividade (CAI *et al.*, 2023).

Outro fator indispensável é a presença do grupo hidroxila fenólico (OH), o qual influencia no aumento da solubilidade e nas reações de hidroximetilação. Por essa razão, torna-se necessário o estudo e aperfeiçoamento de tecnologias existentes, proporcionando a melhoria estrutural da lignina, aumentando a sua reatividade e similaridade à molécula do fenol (CAI *et al.*, 2023).

2.4 Métodos de pré-polimerização química da lignina técnica

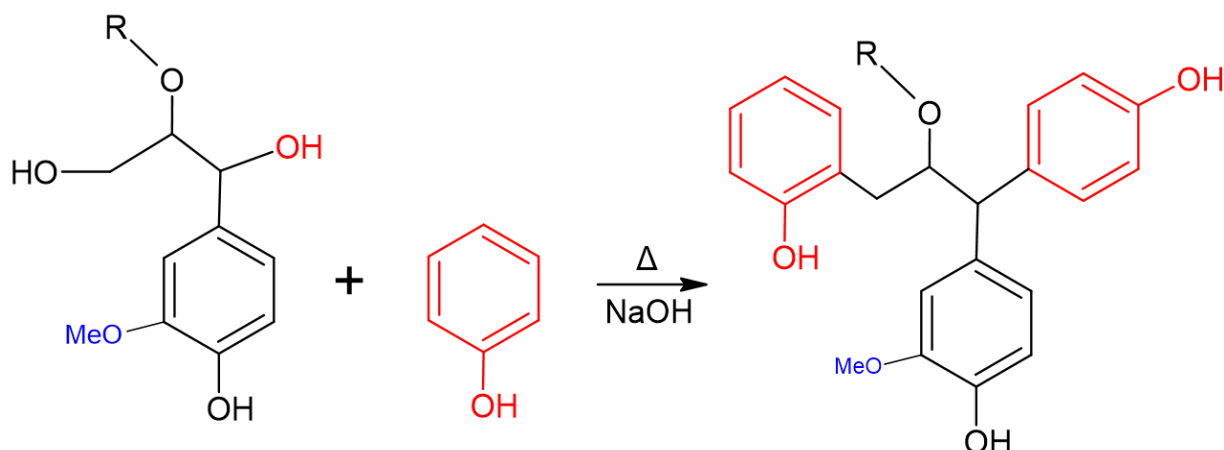
Algumas estratégias já foram consolidadas por alguns pesquisadores aspirando a similaridade da molécula da lignina com o fenol e suas possibilidades de aplicação em produtos poliméricos. Nesta perspectiva, modificações químicas na estrutura da lignina devem ser realizadas, a fim de alterar os grupos hidroxila alifáticos presentes em hidroxilas aromáticas ou no seu aumento. A funcionalização da lignina pode ser alcançada por técnicas já relatadas na literatura como, a fenolação, desmetilação, hidroximetilação, sulfonação e aminação, permitindo estas singularidades (SETHUPATHY *et al.*, 2022).

2.4.1 Fenolação

A técnica de fenolação, demonstrada no mecanismo da Figura 5, baseia-se na adição de grupos fenólicos na cadeia lateral da estrutura da lignina a partir dos grupos hidroxila alifáticos nas posições α e β , possibilitando o aumento de sítios reativos e maximizando a reação de hidroximetilação com o formaldeído (BERTELLA;

LUTERBACHER, 2020).

Figura 5 - Mecanismo químico da fenolação



Fonte: Adaptado de Podschun et al., (2015)

No trabalho de Jiang *et al.*, (2018), estudou-se a fenolação da lignina extraída a partir da madeira da goma doce e da madeira de pinho, ambos em meio ácido. Os resultados encontrados mostraram a incorporação de 60% em peso de fenol na lignina originária da goma doce e 30% em peso na lignina kraft de pinho, ambas apresentaram aumento no teor de hidroxilas aromáticas.

No trabalho de (YANG *et al.*, 2014), a fenolação foi catalisada em meio básico, a partir da lignina extraída de 3 tipos de biomassa. Neste estudo investigou-se as mudanças químicas após a fenolação com intuito de verificar o aumento da reatividade da molécula a partir do aumento ou aparecimento de hidroxilas aromáticas. Além disso, os autores observaram que em diferentes biomassas a composição de hidroxilas muda confirmando que as biomassas originárias de fontes gramíneas apresentam teores de *p*-hidroxifenil maiores que as de madeira dura e macia.

No trabalho de Gomes, *et al.*, (2020), foi sintetizado o adesivo fenólico a partir da fenolação da lignina de eucalipto pela via alcalina. Os resultados mostram que para a substituição de 50% da lignina fenolada no adesivo, as características físico químicas apresentaram similaridade com os adesivos comerciais, assim como os ensaios de resistência ao cisalhamento.

Já Yang *et al.*, (2015), trabalharam com diferentes ligninas técnicas na síntese de adesivos fenólicos para painéis de compensados. Os adesivos com lignina

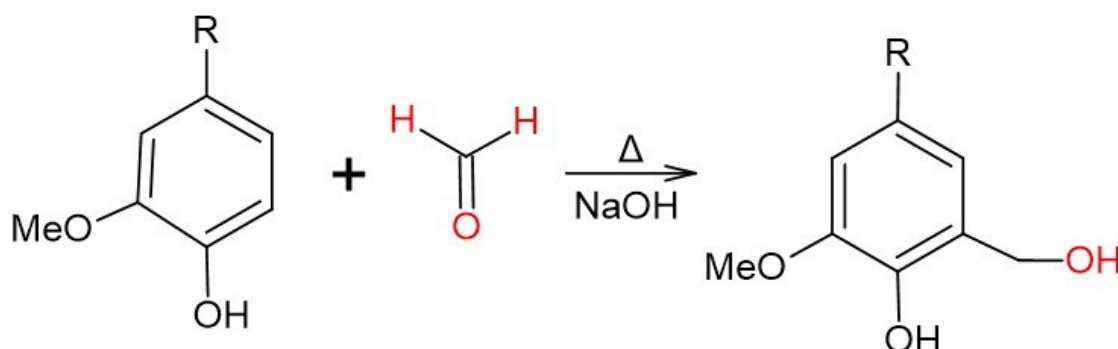
apresentaram características e comportamentos semelhantes. No entanto, a análise de gel time resultou em um valor mais alto em comparação ao adesivo comercial. Resultados de curas mais longas também foram encontrados nos estudos realizados por (JOSÉ BORGES GOMES et al., 2020), utilizando diferentes proporções de ligninas técnicas. Neste estudo, foi possível comparar o adesivo fenólico comercial com o adesivo contendo lignina modificada por fenolação, os quais apresentaram curas mais próximas dos valores comerciais. Os resultados demonstraram a possibilidade e o emprego de altas substituições parciais de fenol por lignina em adesivos fenólicos aplicados em painéis de compensados, promovendo a diminuição de recursos fósseis e expandindo o termo da economia circular.

2.4.2 Hidroximetilação

A modificação pela hidroximetilação tem como princípio o agrupamento dos grupos metilol nas posições *orto* livres do anel aromático da lignina quando aquecido em meio alcalino. A reatividade da molécula de lignina é influenciada por este processo podendo ser chamado de pré-polimerização, a qual, proporciona reações de condensação melhores quando sintetizadas com o fenol na produção de adesivos fenólicos (GAO; INWOOD; FATEHI, 2019).

No estudo Paananen; Alvila; Pakkanen, (2021), também confirma que as reações de hidroximetilação ocorrem a partir da substituição do formaldeído na posição *orto* livre C3 ou C5 do grupo aromático fenólico da lignina, facilitando as ligações do metilol, conforme a Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo químico da hidroximetilação ocorrendo na posição C5 livre do grupo aromático fenólico da lignina



Fonte: Adaptado de Paananen; Alvila; Pakkanen, (2021)

Nesta perspectiva a lignina surge como uma alternativa promissora para a substituição parcial do fenol na produção de adesivos fenólicos. O avanço no desenvolvimento desta tecnologia pode impulsionar a indústria de produção de biopolímeros que empregam lignina, com foco especial na fabricação de adesivos fenólicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Modificação química da lignina técnica

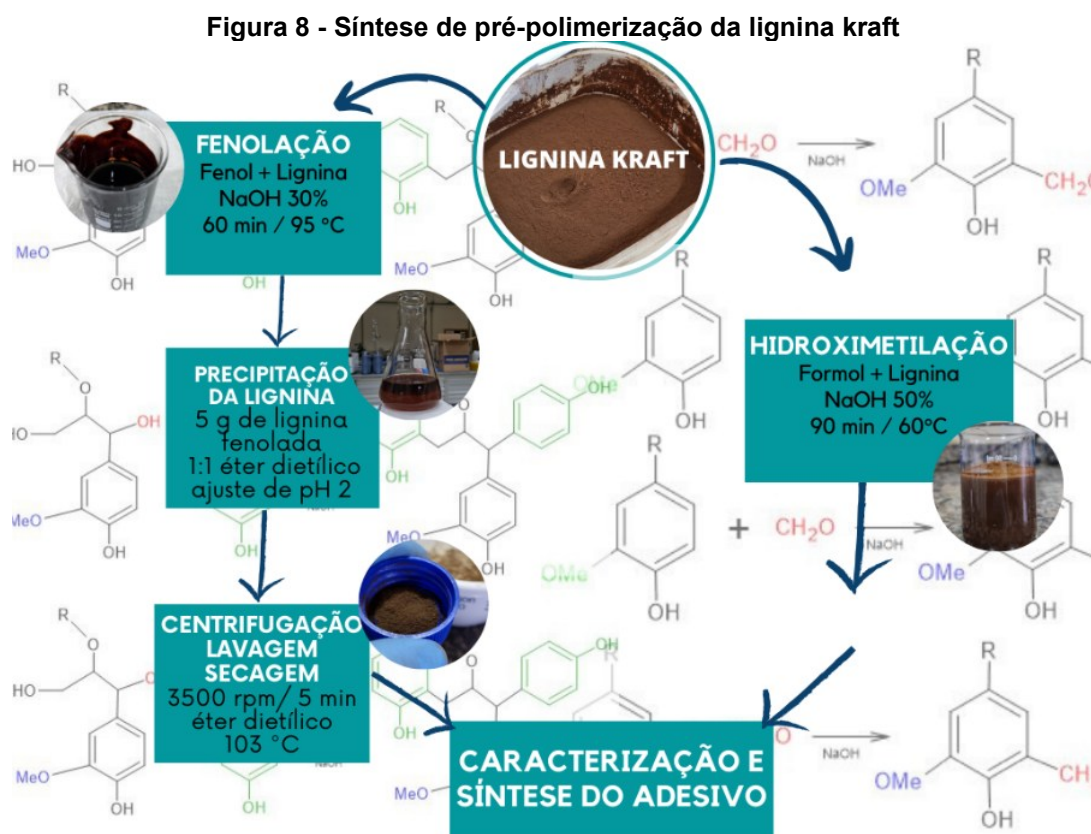
A lignina técnica comercial em pó foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose, sendo originária do processo kraft proveniente da madeira de eucalipto. A Figura 7 apresenta a lignina comercial com um aspecto em pó e de coloração marrom.

Figura 7- Lignina kraft comercial



Fonte: Autoria própria (2023)

A metodologia empregada neste projeto está dividida em etapas, tais quais, modificações químicas da lignina, chamadas de fenolação e hidroximetilação, caracterização química da lignina. Posteriormente, síntese do adesivo fenólico, análises físico químicas do adesivo, preparo do compensado e ensaios de tração, conforme a estrutura metodológica disposta na Figura 8.



Fonte: Autoria própria (2025)

3.1.1 Fenolação

A modificação química e precipitação da lignina seguiu a metodologia empregada por Yang *et al.*, (2015) com algumas adaptações. Conforme a Figura 8, no pré-tratamento de fenolação, os experimentos foram sintetizados paralelamente nas seguintes condições operacionais 2:1 e 1:1 de fenol:lignina, em temperatura de 95 °C por 1 hora. Após a adição de fenol e lignina, o pH foi ajustado com hidróxido de sódio entre (9.0 - 10). Após a reação de fenolação, as amostras foram precipitadas para os ensaios de caracterização. Adicionou-se 5 g de amostra de lignina em um

erlenmeyer, posteriormente preparou-se uma solução de éter dietílico e água na proporção de 1:1, e homogeneizou-se a mistura, em sequência ajustou-se o pH da mistura para 2, com ácido sulfúrico (H_2SO_4). Após a precipitação, as amostras foram centrifugadas e lavadas em solução de éter dietílico e sequencialmente secadas em estufa a 103 °C até a estabilização da massa, conforme descrito por Yang, *et al.*, (2015). A etapa de precipitação retira o fenol livre presente na mistura, ou seja, o fenol que não reagiu com a molécula de lignina.

3.1.2 Hidroximetilação

Para a pré-polimerização química por hidroximetilação, a lignina foi homogeneizada, utilizando 43% de lignina de eucalipto, 3% de hidróxido de sódio 50% e 52% de água, a mistura foi aquecida para 60°C e em seguida adicionado 2% de formaldeído 50%. O sistema reacional foi homogeneizada por 90 min em 60 °C, conforme a metodologia adaptada de (LOURENÇON *et al.*, 2020) e (CHEN *et al.*, 2020). Para a pré-polimerização por hidroximetilação, não foi necessário o processo de precipitação, pois o estudo da caracterização está relacionado a formação das ligações de metilol na molécula de lignina e o formol livre na mistura não afeta as análises de caracterização.

As ligninas em estudos foram encaminhadas para as análises de caracterizações, tais quais, RMN ^{13}C , RMN ^1H e FTIR.

3.2 Caracterização da lignina

3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas para verificar os grupos químicos presentes na molécula da lignina após a sua modificação. Os experimentos foram realizados no equipamento da marca Perkin Elmer e modelo Frontier. Utilizou-se o espectrofotômetro de infravermelho por refletância total atenuada, na resolução de 4 cm^{-1} e ATR de diamante. Para a comparação dos espectros foi realizada a correção da linha base nas regiões de O-H e de C-H (3750 até 2750 cm^{-1}), e na região de impressão digital da lignina (1860 até 780 cm^{-1}) utilizando um algoritmo linear

presente no software Origin Pro 8.1. Os espectros também foram normalizados em relação ao pico mais intenso (FAIX, 1991)

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C

A análise de RMN de Carbono (^{13}C) permite identificar de forma precisa as estruturas químicas e suas interações. Para a análise de RMN de ^{13}C foram pesados aproximadamente 10 mg de material e dissolvidas em 500 μL de DMSO- d_6 contendo 0,05 % (m/v) de TMS, como referência interna. As amostras foram realizadas no espectro de RMN Bruker Avance 400, operando a 9,4 Tesla, equipado com sonda multinuclear de observação direta de 5 mm, observando o núcleo de ^{13}C a 100 MHz.

3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H

Para a análise de RMN de Hidrogênio (^1H) foram pesados aproximadamente 10 mg de material e dissolvidas em 500 μL de DMSO- d_6 contendo 0,05 % (m/v) de TMS, como referência interna. As amostras foram realizadas no espectro de RMN Bruker Avance 400, operando a 9,4 Tesla, equipado com sonda multinuclear de observação direta de 5 mm, observando o núcleo de ^1H a 400 MHz.

3.3 Síntese dos adesivos fenólicos

3.3.1 Síntese do adesivo

Os adesivos fenólicos foram sintetizados em balão de 5 gargalos equipados em um condensador de refluxo sob agitação mecânica e temperatura controlada no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa Polecola Química. Devido a formulação do adesivo ser uma tecnologia própria e impublicável, o processo segue em sigilo industrial.

O procedimento operacional de síntese será realizado conforme a formulação padrão da empresa, com a substituição parcial do fenol pela lignina nas proporções de 25% e 50%. Isso resultará nas amostras FFLF-25% e FFLF-50%, obtidas por meio

de pré-polimerização via fenolação, considerando o fenol empregado na reação com a lignina.

Para a metodologia baseada em hidroxifenolação, as ligninas foram denominadas FFLH-25% e FFLH-50%. Já para os adesivos produzidos sem pré-polimerização, os materiais foram identificados como FFL-25% e FFL-50%. Além disso, foi sintetizado um adesivo comercial padrão (FF-0%) com o objetivo de comparar os resultados das análises físico químicas e dos ensaios de cisalhamento.

3.4 Caracterização dos adesivos fenólicos

3.4.1 Análises físico química do adesivo

Foram conduzidas análises físico químicas com o objetivo de avaliar os adesivos, seguindo os procedimentos de controle de qualidade da empresa. Essas análises incluirão parâmetros como teor de não voláteis, pH e teor de álcali, tempo de gelificação, viscosidade e formol livre.

3.4.1.1 Teor de não voláteis

O teor de sólidos corresponde à quantidade de substâncias não voláteis, o que está diretamente relacionado com a etapa de polimerização, ou seja, quantidade de polímero presente no adesivo. Essa análise influencia diretamente na aplicação do adesivo em compensados de madeira, pois a maneira como a camada de cola é aplicada sobre a superfície da lâmina segue a proporção do teor de sólidos, e desse modo, influencia a união entre o adesivo e a lâmina de madeira. Isso é crucial, já que a falta da quantidade necessária de sólidos pode impedir que o processo de polimerização ocorra de maneira eficaz no sistema madeira e linha de cola.

Para a análise de teor de sólidos foram pesadas triplicatas de 1 g em cada cadinho de alumínio, posteriormente foram secados na estufa com circulação por 3 horas a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, conforme a norma ASTM, método de teste padrão para determinação do teor percentual não volátil de adesivos fenólicos líquidos usados para laminação de madeira. A resposta do teor de sólido é obtida pela variação de massa antes e depois do processo de secagem, conforme a Equação 1.

$$Sólido(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_2)} \quad (1)$$

Onde:

m_1 : Massa inicial

m_2 : Massa final

3.4.1.2 pH e alcalinidade

De forma direta, o pH foi medido através de um pHmetro marca GEHAKA, modelo PG2000, sendo utilizado aproximadamente 100 g de adesivos com temperatura a 25 °C. A avaliação da alcalinidade fornece informações a respeito da presença de álcalis livres na adesivos, os quais desempenham um papel crucial na abertura das fibras da madeira, contribuindo para o processo de colagem. A alcalinidade foi obtida a partir da titulação com ácido clorídrico (HCl), pesando-se cerca de 2 g de adesivos e diluindo-se em 100 ml de água. Em seguida, com auxílio de um agitador magnético e um pHmetro titulou-se com HCl até pH 4,50. O teor de álcali é fornecido pela equação 2.

$$Álcali = \frac{4V_{HCl}0.1N}{m} \quad (2)$$

Onde,

V_{HCl} : Volume gasto de HCl;

N: Normalidade da solução de HCl;

m: Massa de adesivos

3.4.1.3 Gel time

O tempo de cura de uma adesivos fenólica é denominado pelo tempo de gel, esta análise informa a reatividade do adesivo, ou seja, quanto mais reativo o adesivo, menor é o seu tempo de cura, e menor será a tolerância ao tempo de prensagem e montagem nos laminados (PIZZI, 2017).

Em um tubo de ensaio foi pesado aproximadamente 5 g de adesivos, e mergulhado em um banho com glicerina a uma temperatura de $121\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$, com agitação constante. O tempo foi cronometrado e a amostra foi agitada vagarosamente com uma espiral metálica observando o ponto em que houve a formação de gel, sendo este definido como o tempo de gelificação.

3.4.1.4 Viscosidade

A viscosidade foi medida de forma direta e simples no equipamento Brookfield, modelo LVT na temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. A viscosidade desempenha um papel crucial na aplicação da camada de cola. Quando uma viscosidade elevada é utilizada no laminado pode resultar no acúmulo excessivo de adesivos sobre a lâmina, dificultando a capacidade da adesivos adentrar nas fibras de madeira. Em contrapartida, se a viscosidade for muito baixa, pode ocorrer uma absorção excessiva, levando a redução adequada de linha cola necessária (BIANCHE *et al.*, 2016).

3.4.1.5 Formol livre

A análise de formol livre foi realizada a partir de titulação, sendo pesados de 2 a 3 gramas de adesivo em um becker e adicionados 90 ml de álcool etílico 99% e 10 ml de água deionizada. A mistura foi homogeneizada e posteriormente iniciou-se a titulação com ácido clorídrico $0,1\text{ mol L}^{-1}$ até pH 4,0, posteriormente adicionou-se 10 ml de cloridrato de hidroxilamina 10%, a mistura foi mantida em banho de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 min. Após este tempo, finalizou-se a análise titulando a mistura com de hidróxido de sódio $0,1\text{ mol L}^{-1}$ até pH 4,0. Em paralelo, realizou-se a análise da prova em branco nas mesmas condições, porém sem a amostra. O teor de formol livre foi calculado pela Equação 3.

$$\text{Formol Livre} = \frac{((V_a - V_b)N \cdot 0,03003)}{(ma)} 100 \quad (3)$$

Onde,

Va: Volume gasto de NaOH da amostra

Vb: Volume da prova em branco

N: Normalidade da solução de NaOH

Ma: Massa da amostra de adesivos

3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C

Para as análises de RMN dos adesivos fenólicos, foram apenas realizados para os adesivos com 25% de substituição de (fenol:lignina) por apresentarem melhores desempenhos nos testes de cisalhamento. As amostras de adesivos precisaram ser liofilizadas no equipamento Liobras Liotop 101 e posteriormente analisadas no RMN de ^{13}C . Aproximadamente 10 mg foram dissolvidas em 500 μL de DMSO- d_6 contendo 0,05 % (m/v) de TMS, como referência interna. As amostras foram analisadas no espectro de RMN Bruker Avance 400, operando a 9,4 Tesla, equipado com sonda multinuclear de observação direta de 5 mm, observando o núcleo de ^{13}C a 100 MHz.

3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para as análises de DSC, todos os adesivos sintetizados com lignina sem e com pré-tratamento foram avaliados. Ademais os adesivos sem lignina (adesivo comercial também foi analisado, a fim de verificar a influência da lignina no processo de reticulação na síntese. A análise foi realizada no equipamento Calorímetro diferencial exploratório (DCS), do modelo Q20, TA instruments, com as seguintes condições operacionais, faixa de 25 a 350 $^{\circ}\text{C}$ e rampa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2).

3.5 Aplicação do adesivo fenólico em laminados de madeira

3.5.1 Preparação do compensado

Após as análises de caracterização, foi realizada uma mistura com farinha de trigo, água e adesivos para aplicar nas lâminas de madeira para a colagem. Para esta etapa de emulsificação do adesivo, foi adicionado 30% de sólido da adesivos, ou seja, esses 30% são calculados a partir do teor de sólido encontrado na análise físico química, isto porque é a quantidade de polímero existente no adesivo. A farinha de

trigo e a água foram homogeneizados em um agitador de disco dispersor por 10 min e velocidade de 1400 rpm, conforme a Figura 9.

A adição da farinha e da água respeitam a proporção de 30% de sólido na mistura, sendo estes ingredientes ajustados conforme a viscosidade encontrada no Copo Ford 8 mm a 25 °C, a qual deve ficar na faixa de 120 a 180 seg, unidade de viscosidade do equipamento Copo Ford 8 mm. A viscosidade dessa mistura foi avaliada a cada 30 min, a fim de acompanhar a sua estabilidade, sendo ajustada quando necessário, porém respeitando a proporção estabelecida. Para realizar a aplicação da mistura, é essencial que as lâminas de madeira apresentem uma umidade inferior a 6%.

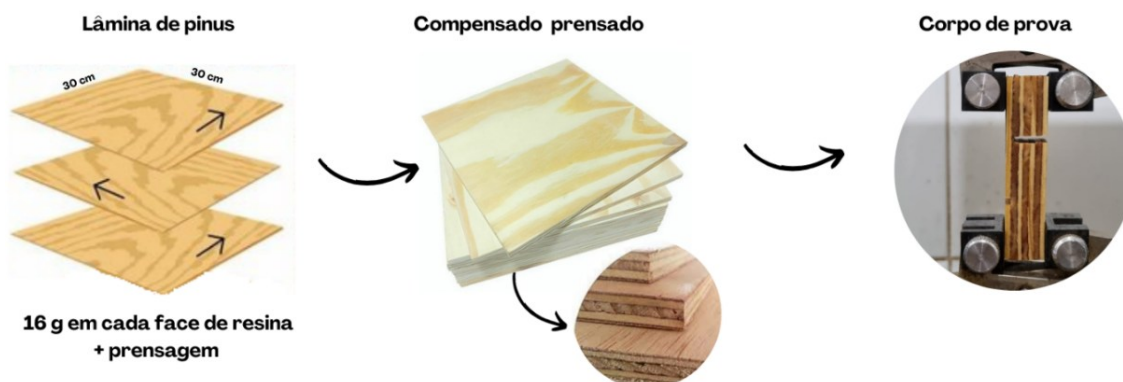
Figura 9 - Preparo e testes físicos do compensado



Fonte: Autoria própria (2024)

Cada lâmina deve ter dimensões de 30 cm², e cada conjunto de compensado é composto por 3 lâminas, com as fibras de madeira dispostas em direções alternadas, conforme ilustrado na Figura 10. Em cada uma das faces internas desses conjuntos, foram aplicados 16 g da mistura com adesivos.

Figura 10 - Esquema de colagem e prensa dos compensados



Fonte: Autoria própria (2024)

Os painéis foram prensados em temperatura ambiente em uma prensa Bovenau, modelo P15 ST, conforme a Figura 11, por 10 minutos, com pressão entre 10 e 12 kgf cm², este processo é chamado de *assemblagem*. Posteriormente, foram prensados a quente, em uma temperatura de 135 °C, com a mesma condição operacional da prensagem a frio. No entanto, os compensados foram aplicados em tempos de espera de 3, 8 e 16 horas após a *assemblagem* a frio.

Figura 11 - Prensa hidráulica

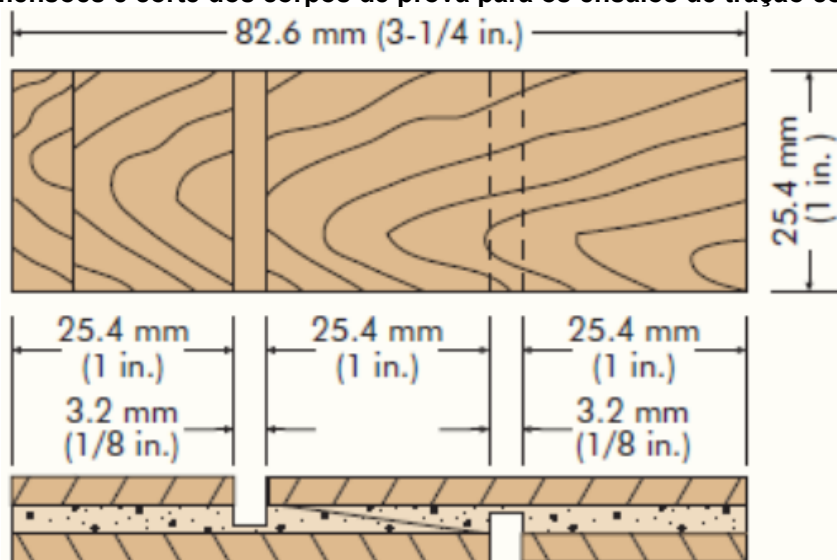


Fonte: Autoria própria (2025)

Essa abordagem torna-se necessária devido ao processo industrial, onde a falta de maquinários de prensa resulta em atrasos na prensagem a quente, mantendo a similaridade do processo fabril, avaliando o comportamento e qualidade do compensado diante dessas adversidades na prensagem a quente. Além do mais, para esta etapa de preparação de compensados, os testes foram realizados em duplicata em virtude de que as lâminas são heterogêneas e podem afetar nos testes de cisalhamento.

Após o processo de prensa, foram preparados os corpos de prova para os testes de resistência ao cisalhamento. Para cada adesivo preparado e tempo de montagem, foram rompidas 20 amostras com medidas de 82,6 mm e 25,4 mm, conforme a Figura 12, seguindo a conformação dos cortes da NIST. Para cada conjunto de 10 amostras foi empregada condição de fervura por 4 horas e as outras 10 amostras foram submetidas por 30 minutos de vácuo seguido de 30 min de pressão de 4,5 - 4,8 kgf.cm², conforme a normativa NIST. Esses testes são feitos justamente para avaliar a resistência do compensado em situações extremas.

Figura 12- Dimensões e corte dos corpos de prova para os ensaios de tração conforme a NIST



Fonte: Adaptado de NIST (2019)

3.5.2 Ensaios de cisalhamento

Os ensaios de tração foram realizados através da máquina universal de teste E.M.I.C, conforme a Figura 13.

Figura 13 - Máquina de ensaio EMIC



Fonte: Autoria própria (2025)

Os testes devem satisfazer a norma NBR 12466-2, representada na Tabela 2. Para a aprovação do compensado, avaliam-se 2 critérios: a tensão máxima de cisalhamento e a média de ruptura aparente na madeira, ou seja, quantidade de fibras expostas.

Tabela 2 – Critérios de aprovação do compensado segundo a NBR 12466-2

Tensão média de cisalhamento (Mpa)	Fibras de madeira aparentes (%)
$T < 0,2$	Reprovado
$0,2 \leq T < 0,4$	≥ 80
$0,4 \leq T < 0,6$	≥ 60
$0,6 \leq T < 1$	≥ 40
$1 \leq T$	Aprovado sem este parâmetro

Fonte: Adaptado de NBR 12466-2 (2012)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da lignina

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Tabela 3, estão apresentadas as bandas com os principais sinais encontrados no espectro das ligninas representados na Figura 14. A caracterização do FTIR mostrou os principais grupos químicos funcionais presentes na lignina kraft e nas ligninas fenoladas e hidroximetiladas.

Tabela 3 - Vibrações dos espectros de FTIR

Banda (cm⁻¹)	Atribuições dos grupos químicos
3412	estiramento O-H
2947	estiramento C-H
2839	estiramento C-H
1721	estiramento C=O
1604	vibrações aromáticas
1516	vibrações aromáticas
1461	deformação assimétrica de flexão dos grupos metila e metileno
1421	deformação no plano C-H com estiramento do anel aromático
1369	deformação de flexão simétrica do grupo metila
1328	vibração de estiramento C-O no anel siringil
1275	vibração de estiramento C-O no anel guaiacil
1213	atribuída ao grupo hidroxila fenólico e éter em anéis siringila e guaiacila
1112	vibração de estiramento C-O no anel siringil
1032	deformação aromática no plano C-H (G> S) mais deformação CO em álcoois primários
830	vibração de deformação fora do plano do C-H aromático das unidades G nas posições de carbono 2, 5 e 6.
758	Ligação de reação entre fenol na posição orto ou para e grupos de α-hidroxilas na cadeia lateral da lignina
691	Benzeno mono-substituído - atribuído à flexão do anel fora do plano

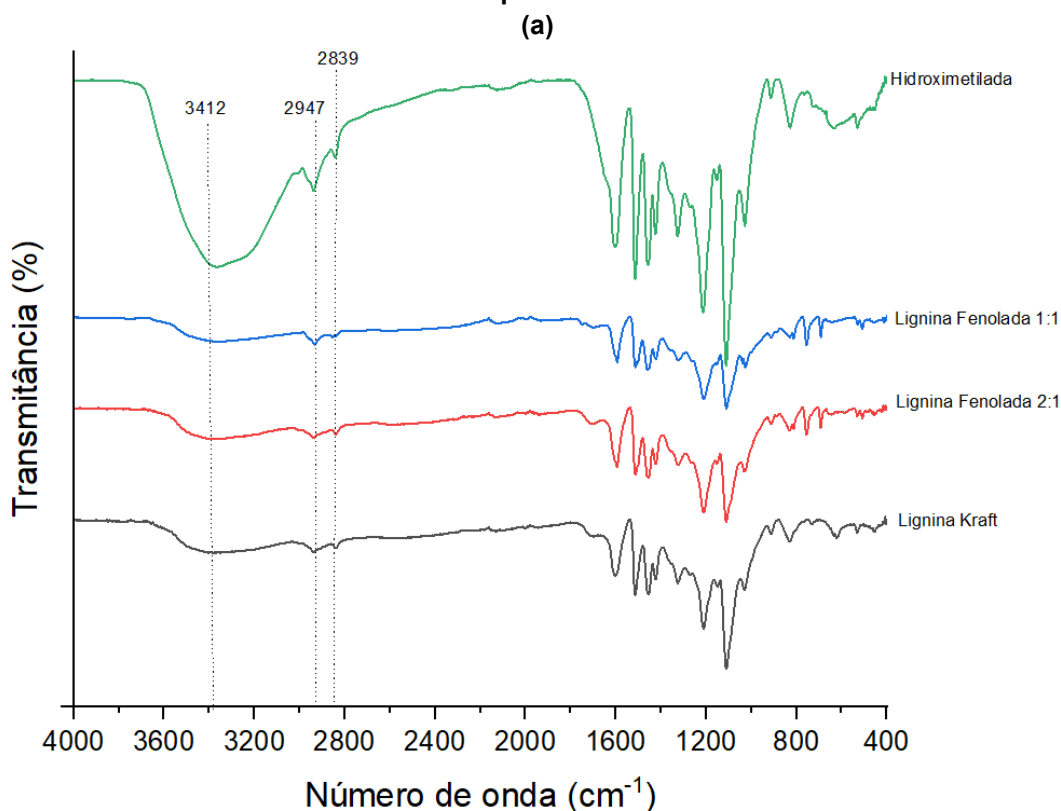
Fonte: Autoria própria (2024)

Evidentemente, os espectros mostraram similaridade entre as diferentes ligninas, alguns espectros com bandas mais acentuadas do que outras, porém com vibrações nas mesmas regiões.

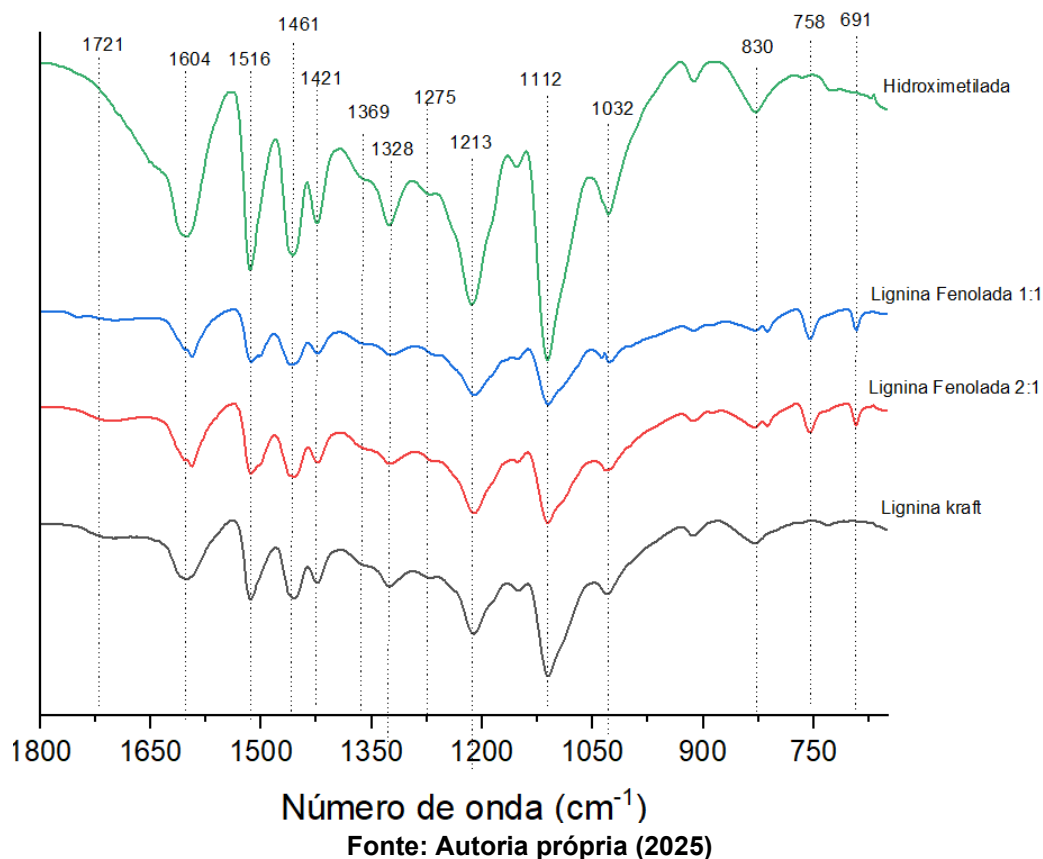
Para a lignina hidroximetilada, as bandas 3412, 1461 e 1112 cm^{-1} apresentaram-se mais intensas, quando comparadas com a lignina kraft e fenolada, essa intensidade refere-se às ligações do grupo metilol na estrutura da lignina após a reação de hidroximetilação, o mesmo aconteceu no estudo de (AINI *et al.*, 2019).

A lignina hidroximetilada apresentou a banda de absorção em 830 cm^{-1} mais intensa que as demais ligninas. Esta banda relaciona a presença de grupos hidroximetil na estrutura da lignina a partir de sua reticulação parcial na condensação da lignina com o formaldeído (AINI *et al.*, 2019).

Figura 14 - Espectro FTIR da lignina kraft e pré-polimerizada (a) espectro completo (b) espectro expandido



(b)



Para as ligninas com o pré-tratamento de fenolação foram encontrados duas novas banda de absorção em 691 cm^{-1} , refere-se a estrutura do anel de benzeno mono substituído. A outra absorção foi identificada em 758 cm^{-1} , correspondente às ligações formadas na reação entre fenol e lignina. Esta banda resulta da reação do fenol nas posições *orto* ou *para* com os grupos α -hidroxila na cadeia lateral da lignina.

Bandas de absorção próximas (685 e 755 cm^{-1}) para lignina fenolada foram relatadas no trabalho de Zhao *et al.*, (2016) e na região de 754 cm^{-1} no estudo de (PODSCHUN *et al.*, 2016).

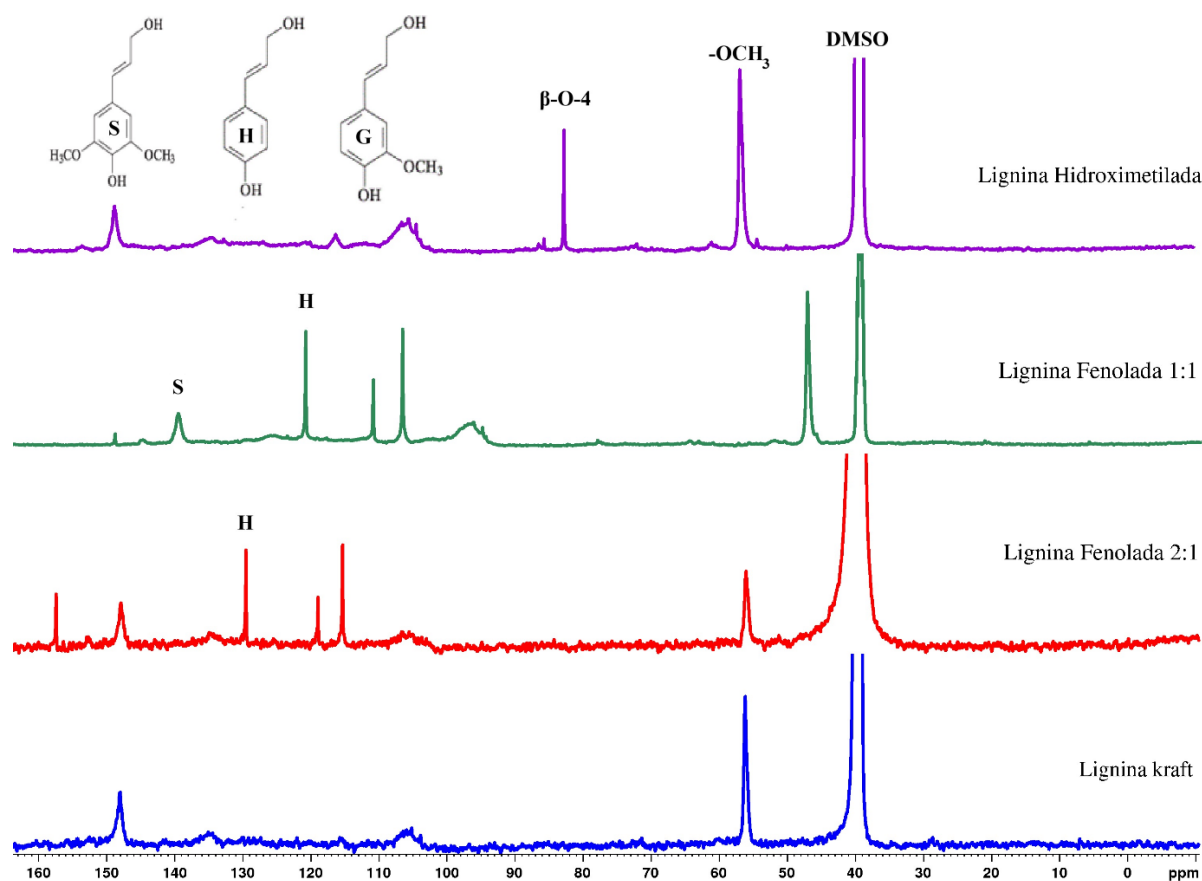
4.1.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C

Os espectros apresentados na Figura 15, demonstram os RMN de ^{13}C das ligninas kraft, fenoladas nas proporções de 2:1 e 1:1 de (fenol:lignina) e a lignina hidroximetilada. O deslocamento químico em 39,6 ppm observado nos espectros de todas as ligninas corresponde ao sinal do DMSO, solvente utilizado para a análise. A Tabela 4, indica os deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C para lignina (Figura 15).

Tabela 4 – Dados de RMN de ^{13}C obtidos para a lignina em DMSO

Lignin a Kraft	Lignina fenolada 2:1		Lignina fenolada 1:1		Lignina hidroximetilada		Grupo Químico
δ ¹³ C							
39,6	39,6		39,6		39,6		DMSO
56,1	56,0		47,3		54,6 57,1 61,2		Metilol e metóxi
Nd	nd		Nd		82,8 85,7 86,2		β-O-4
105,1	105,7 115,2 118,8		96,3 106,7 111,1		105,6 116,3		Guaiacil
Nd	129,4		126,1		nd		p- hidroxifenil
147,9	147,8		139,7		148,7		Siringil

Fonte: Autoria própria (2025)

¹ nd, nada detectado; deslocamentos químicos em ppm.Figura 15 - Espectros ^{13}C RMN das ligninas

Fonte: Autoria própria (2025)

Todas as ligninas apresentaram sinal na região de 54,6 a 61,2 ppm, atribuído à presença do grupo metilol, exceto a lignina fenolada 1:1, que apresentou sinal em 47,3 ppm. O estudo de AINI et al., (2019) compara o espectro da lignina kraft com a lignina hidroximetilada, o grupo metilol apresentou deslocamento em 61,3 ppm para a lignina hidroximetilada, valor similar ao encontrado neste trabalho (61,2 ppm).

Para a lignina hidroximetilada, deslocamentos químicos foram observados em 82,8, 85,7 e 86,6 ppm, conforme a literatura esses deslocamentos correspondem as ligações β -O-4. A presença de formaldeído pode resultar na reação deste com grupos fenólicos da lignina formando grupos metilol, estes grupos podem se condensar e levar a formação de ligantes éteres, como as ligações β -O-4 (YANG et al., 2014).

Segundo o Paananen; Alvila; Pakkanen, (2021) os deslocamentos químicos entre 105 a 160 ppm representam as unidades fenólicas da lignina, guaiacil, *p*-hidroxifenil e siringil. Os sinais entre 100 a 120 ppm correspondem as unidades guaiacil, nesta região do espectro a lignina hidroximetilada foi a que mais apresentou sinais, com deslocamentos químicos entre 104,5 a 116,3 ppm.

A região correspondente à unidade fenólica *p*-hidroxifenil (125 a 135 ppm) nos espectros mostrou sinais intensos nas ligninas fenoladas. Para a lignina fenolada 2:1, o sinal foi mais intenso em 129,5 ppm, enquanto na lignina fenolada 1:1, o sinal em 126,1 ppm foi menos intenso. Este resultado é consistente com o processo utilizado na síntese da lignina fenolada, que envolve a adição de fenol. Esse processo adiciona grupos hidroxila aromáticos na cadeia lateral da molécula da lignina, tornando-a mais reativa. Estudos de Yang et al. (2017) e Zawadzki et al. (2021) também observaram sinais próximos de 128 ppm.

Os deslocamentos químicos entre 140 a 150 ppm estão relacionadas as unidade fenólicas siringil, todas as ligninas apresentaram sinal nesta região, isto porque ocorre a substituição do grupo metilol nas posições livres C3 ou C5 do grupo aromático fenólico da lignina, ou seja convertendo unidades fenólicas do tipo G em unidades S (AINI et al., 2019).

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear RMN de ^1H

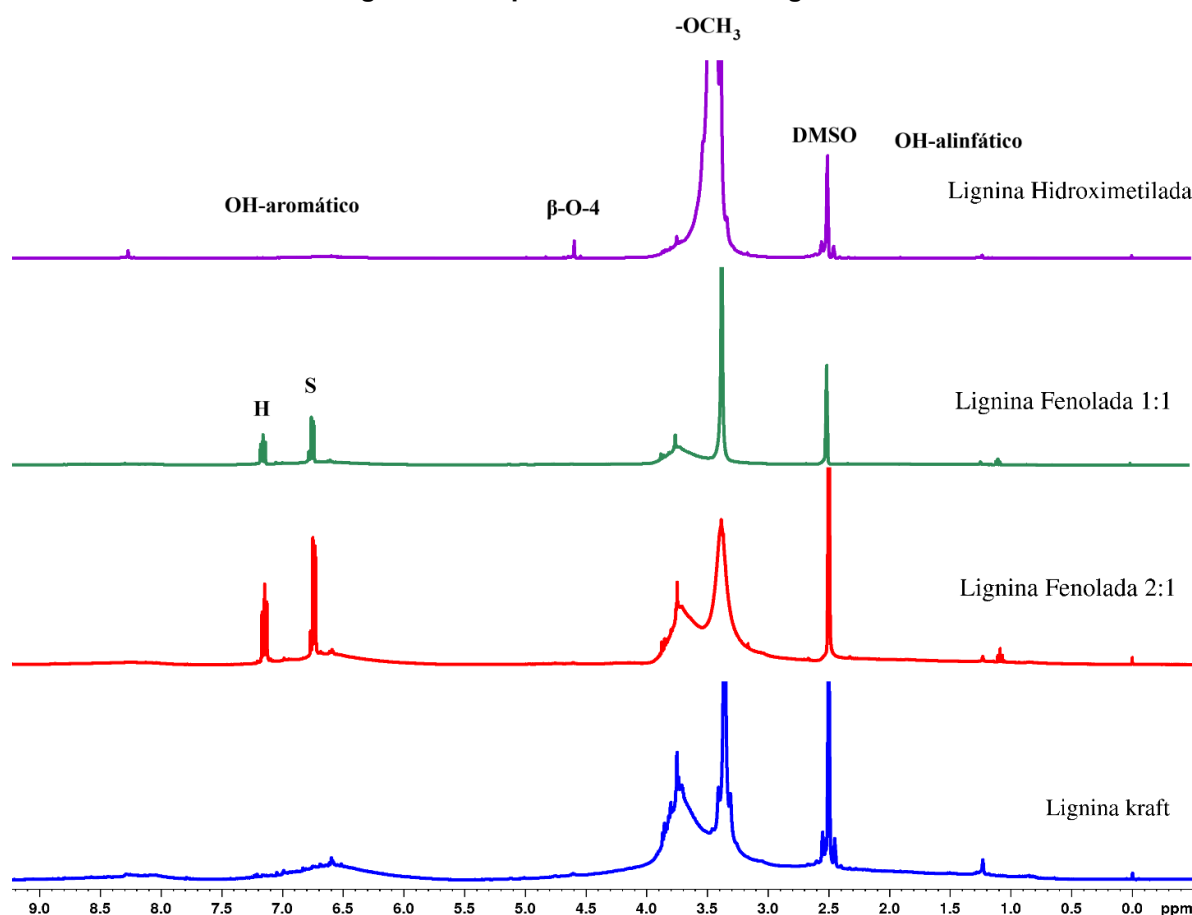
Na Figura 16, são apresentados os espectros de ^1H RMN das ligninas hidroximetilada, fenolada e kraft. Esses espectros permitem analisar como cada método de pré-polimerização interage com a lignina kraft.

Tabela 5 - Dados de RMN de ¹ H obtidos para a lignina em DMSO					
Lignina Kraft	Lignina fenolada (2:1)	Lignina fenolada (1:1)	Lignina hidroximetilada	Grupo Químico	
δ ¹ H					
1,23	1,07 1,22	1,09 1,22	1,22	OH-alifático	
2,5	2,5	2,5	2,5	DMSO	
3,36/3,75	3,37 3,75	3,37 3,75	3,42	Metilol e metóxi	
nd	nd	Nd	4,57	β-O-4	
6,59	6,75 7,15	6,75 7,15	6,59	OH-aromático	

¹ nd, nada detectado. deslocamentos químicos em ppm

Fonte: Autoria própria (2025)

Figura 16 - Espectros ^1H RMN das ligninas



Fonte: Autoria própria (2025)

Os sinais entre 1,0 a 1,5 ppm correspondem à grupos alifáticos da molécula de lignina, possivelmente relacionada aos grupos metilol, todas as ligninas apresentaram sinais nesta região (LOURENÇON et al., 2015). Em todos os espectros, observa-se um sinal em 2,5 ppm, que corresponde ao próton do DMSO.

Sinais intensos na faixa de 3,0-4,0 ppm estão relacionados a prótons do grupo metilol e metóxi (PODSCHUN et al., 2015). Para a lignina hidroximetilada, nota-se sinal mais intenso em comparação com as outras ligninas, o que é coerente, e se deve à introdução de um grupo funcional por meio da reação de hidroximetilação entre a lignina e o formaldeído (AINI et al., 2019), comprovado no RMN de ^{13}C .

As ligninas fenoladas mostraram sinais na região de 6,5 a 7,5 ppm, enquanto a lignina hidroximetilada não apresentou tais sinais. Essa região corresponde ao deslocamento químico de hidrogênios aromáticos. A presença desses sinais se deve a pré-polimerização por fenolação, que envolve a adição de grupos fenólicos à molécula de lignina, e corroboram com o espectro de FTIR nas regiões de 758 e 691 cm^{-1} . A fenolação aumenta os sítios ativos da lignina e a substituição dos grupos hidroximetil nos núcleos aromáticos das unidades G ou H ocorrem nesta região (AINI et al., 2019).

De acordo com os espectros de RMN de ^{13}C e ^1H para a lignina, ambos indicam a presença dos mesmos grupos químicos, corroborando com os resultados obtidos pela análise de FTIR.

4.2 Caracterização dos adesivos fenólicos

4.2.1 Análise físico-química dos adesivos fenólicos

Na Tabela 6, estão apresentadas as análises físico químicas mais importantes, as quais influenciam diretamente na aplicação industrial do compensado, sendo o tempo de cura da adesivos nas lâminas, a viscosidade, o teor de sólido e a alcalinidade. Todos os resultados encontrados evidenciam que a bioadesivos obtida está de acordo com os parâmetros necessários para aplicação industrial. Como pode ser notado pela análise dos resultados da Tabela 6, houve pequenas variações dos parâmetros comparando os adesivos substituídos com lignina em relação a amostra comercial, porém sem grandes implicações.

As amostras que continham lignina apresentaram valores maiores de cura, assim como viscosidades menores que a comercial. Estas duas análises estão atreladas entre si, ou seja, quanto maior o tempo de condensação da adesivos, maior será a viscosidade e consequentemente menor será o gel time. Desta forma, a viscosidade pode ser facilmente controlada no processo de condensação, visto que, viscosidades baixas ou elevadas, afetam diretamente na linha de cola do compensando (PIZZI, 2017). Todos os adesivos apresentaram formol livre igual a 0%, isso demonstra que todo formol usado reagiu com o fenol e a lignina.

Tabela 6 - Análises físico químicas dos adesivos

Adesivos	Viscosidade (cPs)	pH	Alcalinidade (%)	Gel time (Seg)	Teor de sólido (%)	Formol Livre (%)
FF-0%	725	12,33	7,94	434	52,78	0
FFLF-25%	500	12,36	8,31	494	54,24	0
FFLF-50%	480	12,28	8,57	520	53,43	0
FFLH-25%	425	11,86	7,28	424	52,48	0
FFLH-50%	600	12,29	7,88	453	53,17	0
FFL-25%	500	12,20	8,17	464	55,36	0
FFL-50%	525	12,42	8,23	510	55,57	0

Fonte: Autoria própria (2025)

Conforme os resultados apresentados na Tabela 6, todos os adesivos exibiram propriedades semelhantes à amostra comercial, permitindo o prosseguimento para as análises de RMN de ^{13}C e testes de aplicação em compensados na escala laboratorial.

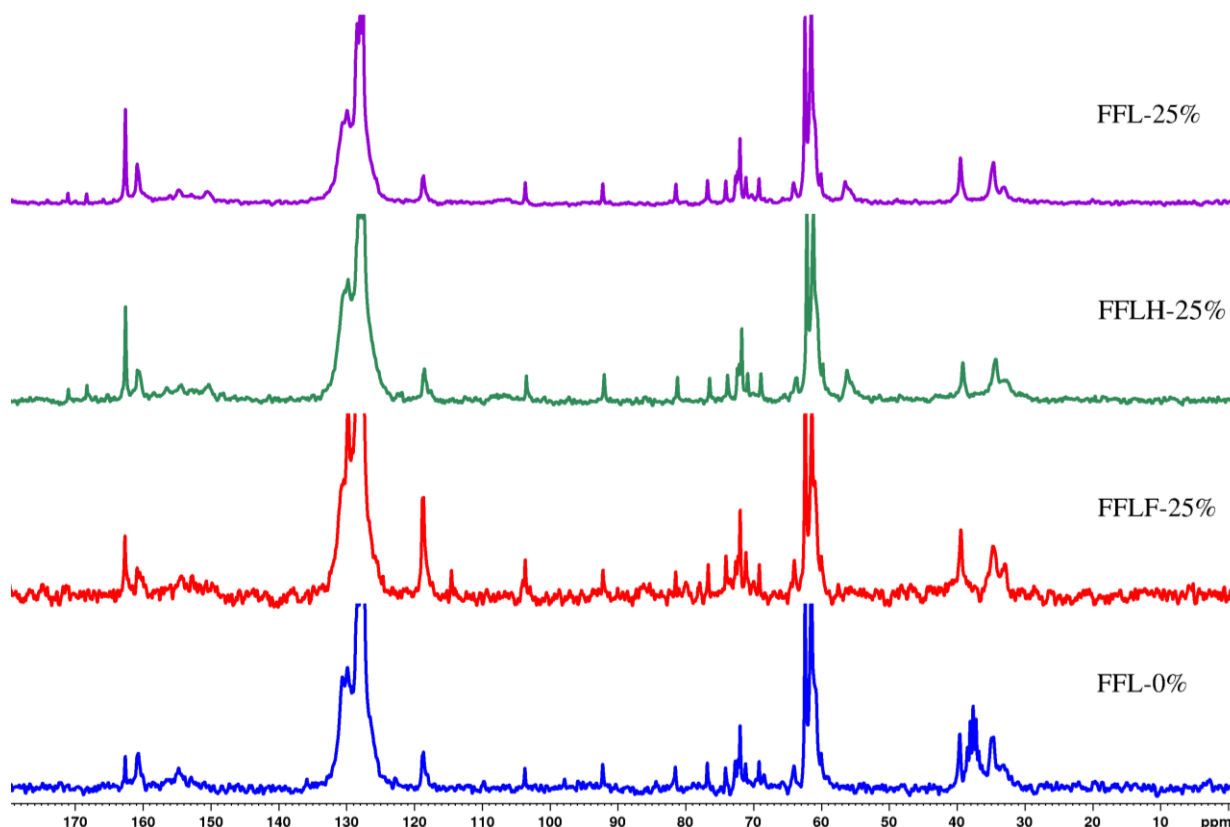
4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C dos adesivos

Na Figura 17, são apresentados os espectros de ^{13}C RMN dos adesivos com 25% de substituição por lignina. De acordo com os espectros, todos os adesivos contendo lignina mostraram similaridade com a adesivos comercial (FF 0%), embora em algumas regiões a FF 0% não apresente sinais característicos da estrutura da lignina.

No estudo de Yang et al. (2015), foram observados espectros semelhantes aos encontrados neste trabalho, onde a região de 35 ppm descreve as pontes *orto-para*-metileno entre as unidades fenólicas lignina-fenol, sendo o sítio ativo para a reação

tanto do fenol quanto da lignina. A ligação *orto*-metileno entre a lignina e o fenol é a reação estericamente mais favorável para ocorrer (PAANANEN; ALVILA; PAKKANEN, 2021).

Figura 17- Espectros ^{13}C RMN dos adesivos com 25% de substituição por lignina



Fonte: Autoria própria (2025)

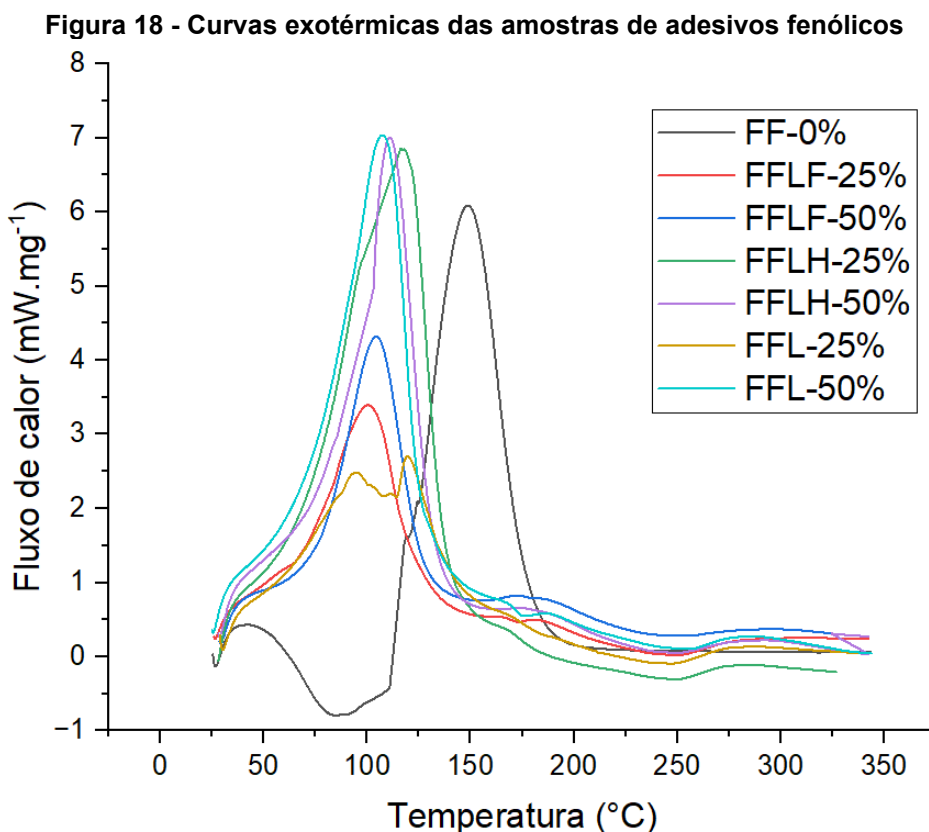
A intensidade na região de 39 ppm corresponde ao DMSO. Na faixa de 60 a 65 ppm, observam-se os grupos metilol, presentes em todas as amostras de adesivos. Diferentemente, na região de 59 a 60 ppm, o adesivo FF-0%, que é isenta de lignina, não apresenta sinal. As vibrações entre 80 e 100 ppm são atribuídas a complexos de formol reativos (WANG et al., 2019).

Nas amostras contendo lignina, o sinal entre 118 e 119 ppm é mais intenso, devido à presença das posições C6 livres nas unidades fenólicas G da lignina, que apresentam intensidade nesta região. Outro fator possível são as posições *orto* e *para* não substituídas das hidroxilas fenoladas no fenol e na lignina. É por isto que quando comparado com os demais adesivos a FFLF-25%, apresenta maior intensidade nesta região.

De acordo com Wang et al., (2019), a região de 126 a 130 ppm está atribuída aos sítios de carbono *orto* e *para* substituídos no anel aromático, nos espectros foram encontrados absorções na região de 129 a 131 ppm. A região próxima de 163 ppm corresponde ao carbono do anel aromático conectado a grupos éter metileno. Isso indica que as hidroxilas fenólicas livres do fenol e da lignina podem reagir com o grupo metilol, levando à condensação de hidroximetilação do formaldeído com a lignina-fenol, resultando na síntese do adesivo fenólico (YANG et al., 2015).

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas de cura dos adesivos podem ser determinadas por análise DSC, estes perfis exotérmicos da reatividade e cura dos adesivos são influenciados por vários fatores durante o processo de síntese, como temperatura de condensação, razão molar, quantidade de catalisador e tempo de reação (THÉBAULT et al., 2020). Na Figura 18 e a Tabela 7, indicam os resultados obtidos pela análise DSC para todos os adesivos sintetizados.



Fonte: Autoria própria (2025)

Tabela 7 - Principais resultados da análise DSC para os adesivos

Adesivos	T (inicial) (°C)	T (máxima) (°C)	T (final) (°C)
FF-0%	124,02	149,6	170,41
FFLF-25%	65,57	101,61	126,54
FFLF-50%	80,05	103,77	123,8
FFLH-25%	73,59	117,08	134,95
FFLH-50%	74,58	111,58	129,61
FFL-25%	114,67	118,89	126,17
FFL-50%	69,16	106,92	124,71

Fonte: Autoria própria (2025)

De acordo com a Tabela 7, todos os adesivos que contêm lignina substituída apresentaram temperaturas de reticulação entre 100 e 118 °C, enquanto a adesivos comercial exibiu temperatura mais exotérmica, 149,6 °C. No trabalho de Matheus; Xavier (2021), foram encontrados resultados próximos entre (110 a 111°C) de temperatura máxima para os adesivos com lignina. Considerando o processo industrial de prensagem a quente dos compensados a qual é prensada com 135 °C, temperaturas de cura mais baixas seriam mais eficientes para a aplicação industrial de adesivos fenólicos contendo lignina, ou seja, a incorporação da lignina acelera o processo de reticulação do adesivo, e esta temperatura sendo menor que 120 °C.

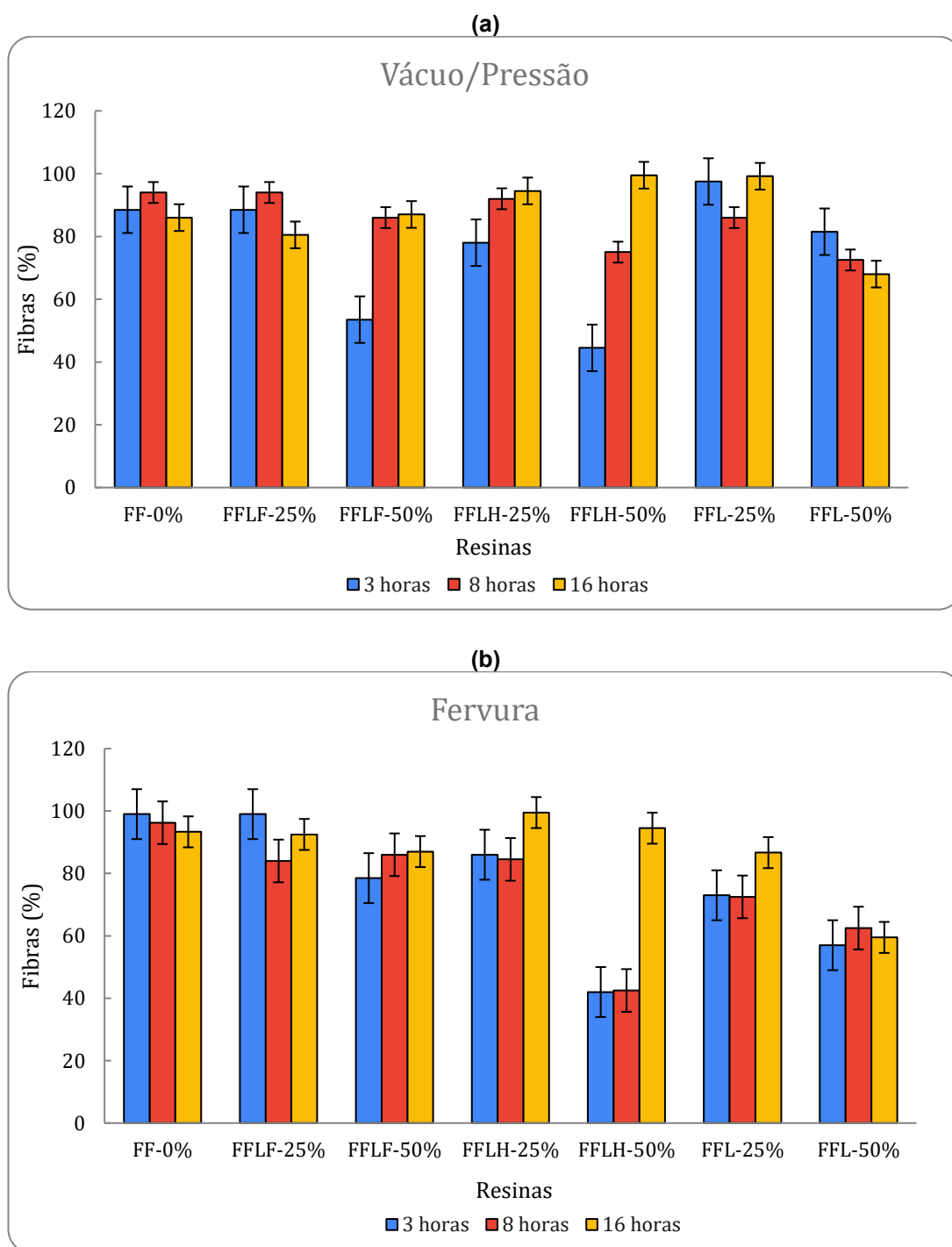
A análise de gel time dos adesivos com substituição de lignina foram maiores que a adesivos comercial, o que não corrobora com os resultados da análise de DSC. Embora, observa-se que a maior parte das viscosidades foram menores que a comercial, o que informa que foi menos condensada, logo menos reticulada, podendo ter um tempo maior de cura (PIZZI, 2017).

Observa-se bandas mais acentuados para substituições para a lignina hidroximetilada de (FFLH-50% e FFLH-25%) e para a lignina sem pré-tratamento (FFL-50%), enquanto para as ligninas com o pré-tratamento por fenolação apresentaram bandas mais tênues necessitando de um fluxo de calor menor que os demais adesivos.

4.3 Ensaios de cisalhamento dos compensados

A Figura 19 mostra os resultados de desfibramento do compensado nas condições de vácuo/pressão e fervura para cada adesivos.

Figura 19 - Porcentual de fibras para os testes de (a) vácuo/pressão e (b) fervura.



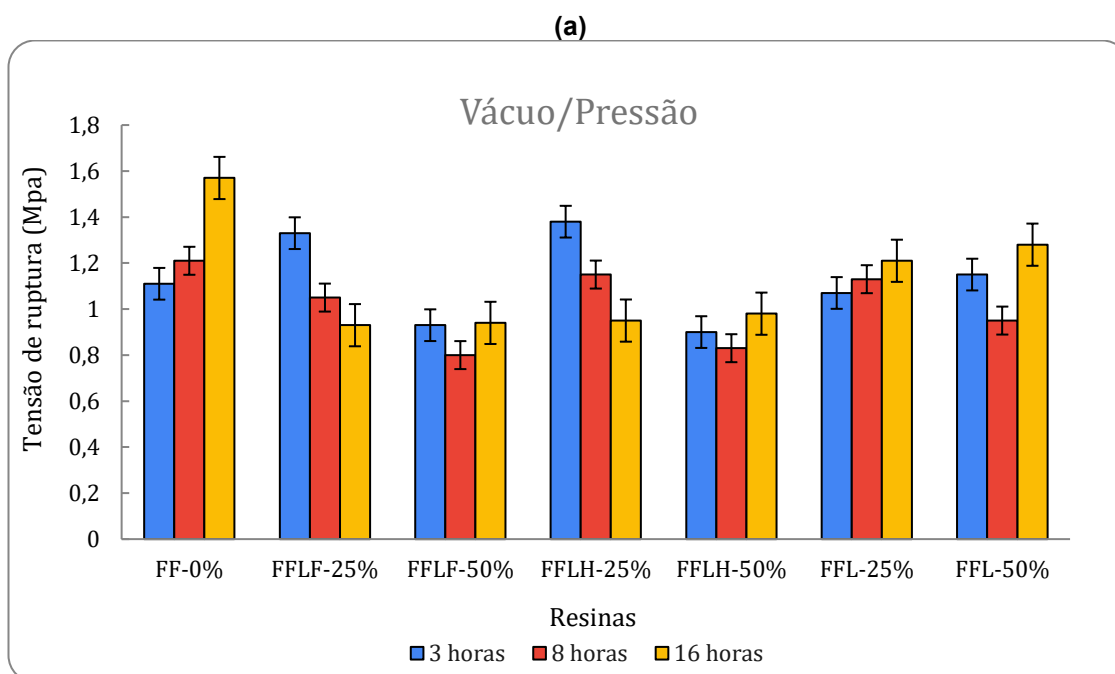
Ao analisar o desfibramento das fibras dos compensados sob condições de vácuo/pressão, todos os adesivos com 25% de substituição apresentaram um

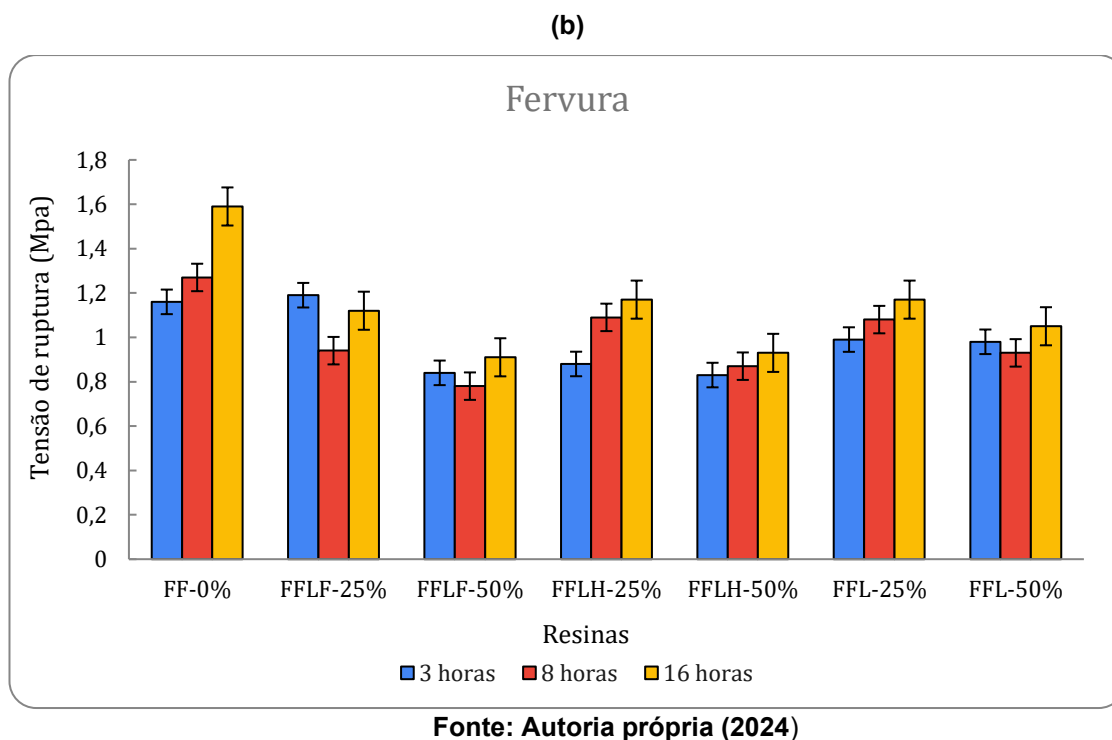
percentual superior a 80%, muito próximo aos resultados da amostra comercial. No caso das substituições de 50%, os adesivos com lignina pré-polymerizada apresentaram percentuais de desfibramento abaixo de 55% em tempos de montagem curtos, como 3 horas. No entanto, com um tempo de montagem de 16 horas, os adesivos FFLF-50% e FFLH-50% mostraram resultados promissores, atingindo 87% e 99,5%, respectivamente, enquanto a FFL-50% registrou um percentual de 68%.

Para a condição de fervura, os adesivos contendo a lignina pré-polymerizada por fenolação, apresentaram resultados acima de 84% para a FFLF-25% e 78% para a FFLF-50%. Os adesivos FFLH-25% e FFL-25% atingiram percentuais próximos a 84 e 72%, respectivamente. Esses valores são próximos aos encontrados para os adesivos FFLF-50%, tal qual tem o dobro de substituição de lignina.

A Figura 20, demonstra os resultados encontrados para tensão de cisalhamento dos compensados nas condições de vácuo/pressão e fervura para cada adesivos.

Figura 20 - Tensão de ruptura para os testes de (a) vácuo/pressão e (b) fervura





De forma geral, todos os adesivos com lignina nas condições de vácuo/pressão e fervura apresentaram tensões de ruptura maiores de 0,90 Mpa, valor menor quando comparado com a amostra comercial FF-0%, porém ainda sim significativos, visto que, a NBR 12466-2 aprova compensados com tensão média de cisalhamento acima de 0,6 Mpa.

Considerando os critérios de aprovação do compensado da normativa NBR 12466-2, todos os adesivos estão aprovados. Avaliando de forma paralela, os laminados com substituição de 25% de fenol por lignina com ou sem pré-polymerização nas condições de vácuo/pressão, apresentaram resultados similares com a amostra comercial, para as fibras encontrou-se valores acima de 80%, e para a tensão de ruptura valores acima de 0,90 Mpa. Enquanto, para substituições de 50% o desempenho reduziu em relação a amostra comercial.

Além disso, para os adesivos com substituição de 50% com pré-polymerização da lignina por fenolação e hidroximetilação nos testes de vácuo/pressão, nos tempos de 3 horas de montagem, apresentaram comportamento inferior na colagem do compensado, obtendo valores abaixo de 55% de fibra. As fibras destas amostras melhoram com tempos de montagem maiores (8 e 16 horas). O mesmo desempenho ocorreu para o teste de fervura na amostra FFLH-50%. De forma geral,

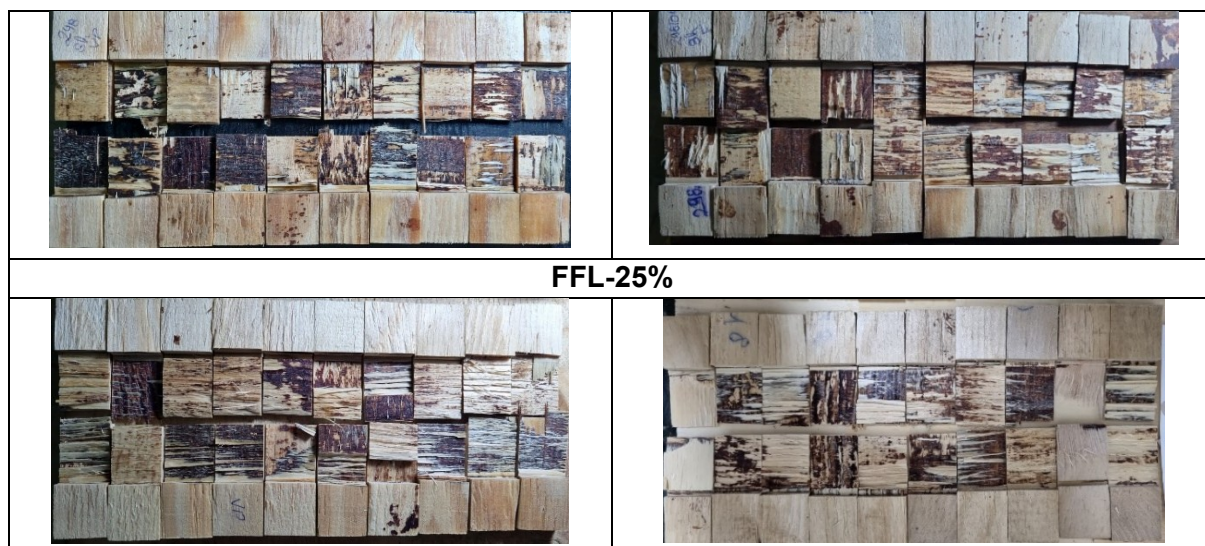
a amostra que apresentou o melhor desempenho para a condição de vácuo/pressão foi a FFL-25%, inclusive obtendo valores superiores que a amostra comercial para os percentuais de fibra. Porém para a condição de fervura, a FFL-25% e FFL-50% apresentaram resultados inferiores em comparação com os adesivos com lignina pré polimerizada.

Para a condição de fervura as amostras com 25% com pré-polimerização também mostraram similaridade com a amostra comercial. A amostra de compensado com a adesivos FFLF-50% usando a metodologia de fenolação apresentou um desempenho superior em relação as demais substituições com 50%, até mesmo resultando desempenho melhor ou igual aos compensados com a substituição de lignina FFLH-25% e FFL-25%.

É importante ressaltar que, as lâminas de madeira apresentam estruturas heterogêneas e podem acarretar pequenos desvios nos resultados, por essa razão os testes de compensados foram realizados em duplicadas para diminuir estes possíveis erros. No Quadro 1, estão apresentados os corpos de prova para as amostras de compensado com 25% de substituição de lignina por fenol comparados a amostra comercial no tempo de assemblagem de 8 horas.

Quadro 1 - Corpos de prova dos compensando na assemblagem de 8 horas

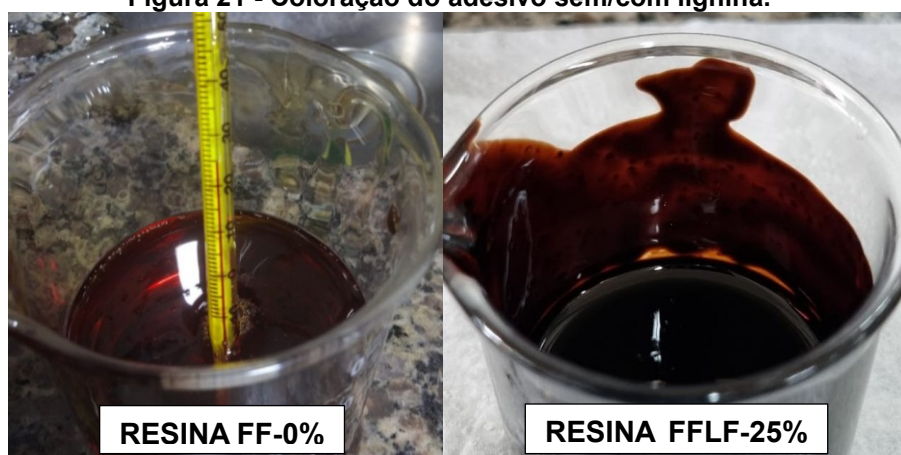
Vacuo/Pressão	Fervura
FF- 0%	
	
FFLF-25%	
	
FFLH-25%	



Fonte: Autoria própria (2024)

De forma visual, nota-se que os compensados contendo lignina apresentam coloração mais escura dificultando a visualização das fibras, essa diferença de cor é perceptiva no adesivo líquido após a sua sintetização, conforme a Figura 21. O desfibramento mais tênue nas amostras com lignina é visível em relação a amostra comercial (FF-0%), porém mensurável.

Figura 21 - Coloração do adesivo sem/com lignina.



Fonte: Autoria própria (2025)

Conforme ilustrado na Figura 19, o percentual de fibras expostas na condição de vácuo e pressão, após 8 horas de montagem quente da amostra FFLF-25%, foi de 94%. Esse valor é equivalente ao da amostra padrão. As imagens dos corpos de prova apresentados na Figura 20, evidencia a qualidade da colagem do compensado. Ou seja, quanto maior o percentual de fibras expostas, melhor a colagem, já que a madeira precisou se romper para que a lâmina fosse descolada da outra.

Para a condição de fervura, após 8 horas de assemblagem a quente, observa-se uma leve redução visual na exposição das fibras em comparação com a amostra padrão. Entre os adesivos contendo lignina, a amostra FFLH-25% apresentou o melhor desempenho, comparado a amostra comercial FF-0%.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para as ligninas com pré polimerização de fenolação demonstram a formação de novas bandas de infravermelho de absorção em 691 cm^{-1} e 758 cm^{-1} , indicando mudanças estruturais significativas. A banda em 691 cm^{-1} evidencia a presença do anel benzênico mono substituído, enquanto a banda em 758 cm^{-1} confirma as ligações químicas formadas pela reação entre o fenol e os grupos α -hidroxila da lignina. Para a análise de ^{13}C RMN revelou que as ligninas fenoladas apresentaram absorções intensas na região de 125 a 135 ppm, correspondente à unidade fenólica p-hidroxifenil.

Esse comportamento corrobora a eficácia do processo de fenolação, promove a adição de fenol e hidroxilas aromáticas à cadeia lateral da lignina, tornando-a mais reativa, ampliando seu potencial para aplicações em novos materiais e compósitos.

A lignina hidroximetilada apresentou uma banda de absorção mais intensa em 830 cm^{-1} na análise de FTIR em comparação com as demais ligninas, o que indica a presença significativa de grupos hidroximetil, resultantes da reticulação parcial com formaldeído. Absorções mais intensas nos espectros de ^{13}C RMN na região dos grupos químicos do metilol também foram encontradas para as ligninas hidroximetiladas. Esses resultados confirmam que o processo de hidroximetilação induz modificações químicas relevantes, ampliando as possibilidades de aplicação da lignina em materiais com propriedades específicas, como adesivos e compósitos reticulados.

Todos os adesivos contendo lignina apresentaram características físico químicas semelhantes às do adesivo comercial. Quando aplicadas nos laminados, elas foram aprovadas nos parâmetros de resistência ao cisalhamento e desfibramento das fibras, atendendo plenamente às exigências da norma NBR 12466-2.

Os melhores resultados, considerando todas as condições avaliadas para a aplicabilidade dos compensados, foram obtidos com os adesivos FFLF-25% e FFLH-25%, que apresentaram desempenho similar ao adesivo comercial. Em contrapartida, as amostras com 50% de substituição, embora tenham apresentado bons resultados e sido aprovadas, demonstraram instabilidade no percentual de fibras ao longo do tempo de assemblagem, independentemente da adesivos com lignina utilizada.

Torna-se inquestionável o estudo para desenvolver e melhorar técnicas que colaborem para a diminuição dos impactos ambientais, visto que, o projeto visa agregar valor a um material destinado à queima. Os resultados obtidos neste estudo podem representar alternativas promissoras para aplicações em vários setores manufatureiros, contribuindo para a redução de recursos fósseis oriundos do petróleo e promovendo a economia circular e a química verde.

Outro ponto importante é o desenvolvimento e otimização dos processos para a produção em escala industrial dos métodos de fenolação e hidroximetilação, o quais auxiliaram positivamente na aplicação do laminado de madeira conforme os resultados físicos de cisalhamento e desfibramento da madeira.

Essa abordagem reduz a dependência da indústria de adesivos fenólicos com recursos fósseis como o petróleo, visando tornar esses produtos menos prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, a crescente demanda por produtos ecológicos e sustentáveis por parte dos consumidores pode favorecer a utilização da lignina.

6 REFERÊNCIAS

ASTM D4426-01(2013). **Standard Test Method for Determination of Percent Nonvolatile Content of Liquid Phenolic Resins Used for Wood Laminating**

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12466-1:** Madeira compensada – Qualidade de colagem Parte 1: Métodos de ensaio. ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12466-2:** Madeira compensada – Qualidade de colagem Parte 2: Requisitos. ABNT, 2012.

AINI, N. A. M. et al. Hydroxymethylation-modified lignin and its effectiveness as a filler in rubber composites. **Processes**, v. 7, n. 5, 1 maio 2019.

ANG, A. F. et al. Lignin-based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 95, n. June, p. 102408, 2019.

BERNHARDT, J. J. et al. Kinetic modeling of the continuous hydrothermal base catalyzed depolymerization of pine wood based kraft lignin in pilot scale. **Industrial Crops and Products**, v. 159, n. July 2020, 2021.

BERTELLA, S.; LUTERBACHER, J. S. Lignin Functionalization for the Production of Novel Materials. **Trends in Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 440–453, 2020.

BIANCHE, J. J. et al. Resistência ao cisalhamento na linha de cola das madeiras de Eucalyptus sp. E Pinus sp. **Revista Arvore**, v. 40, n. 6, p. 1119–1127, 2016.

CAI, C. et al. Extracting high β -O-4 content lignin and by-producing substrate susceptible to enzymatic hydrolysis by a green flow through process. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, n. P1, p. 139730, 2023.

CHEN, Y. et al. High-value utilization of hydroxymethylated lignin in polyurethane adhesives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 775–785, 2020.

FAIX, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. **Holzforschung**, v. 45, n. s1, p. 21–28, 1991.

GALDINO, D. S. et al. Thermal and Gluing Properties of Phenol-Based Resin with Lignin for Potential Application in Structural Composites. **Polymers**, v. 15, n. 2, 2023.

GAO, C. et al. One-pot depolymerization, demethylation and phenolation of lignin catalyzed by HBr under microwave irradiation for phenolic foam preparation. **Composites Part B: Engineering**, v. 205, n. September 2020, p. 108530, 2021.

GAO, W.; INWOOD, J. P. W.; FATEHI, P. Sulfonation of Hydroxymethylated Lignin and Its Application. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 4, n. 2, p. 80–88, 1 maio 2019.

GHORBANI, M. et al. Paper-based laminates produced with kraft lignin-rich phenol–formaldehyde resoles meet requirements for outdoor usage. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n. 2, p. 481–487, 2018.

GOUVEIA, J. R. et al. Effect of soft segment molecular weight and NCO:OH ratio on thermomechanical properties of lignin-based thermoplastic polyurethane adhesive. **European Polymer Journal**, v. 131, n. March, p. 109690, 2020.

JIANG, X. et al. Phenolation to Improve Lignin Reactivity toward Thermosets Application. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5504–5512, 2018.

JOSÉ BORGES GOMES, F. et al. A review on lignin sources and uses. **Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering**, p. 100–105, 2020.

KALAMI, S. et al. Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations. **Industrial Crops and Products**, v. 125, n. May, p. 520–528, 2018.

LI, S. et al. **Naphthalene Structures Derived from Lignins During Phenolation. ChemSusChem**, 2020.

LOURENÇON, T. V. et al. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 82–

88, 2015.

LOURENÇON, T. V. et al. Phenol-formaldehyde resins with suitable bonding strength synthesized from “less-reactive” hardwood lignin fractions. **Holzforschung**, v. 74, n. 2, p. 175–183, 2020.

MATHEUS, V.; XAVIER, L. Universidade Federal De São Carlos Substituição Parcial Do Fenol Por Lignina Kraft Na Síntese De Resinas Fenólicas. 2021.

MEI, Q. et al. Selectively transform lignin into value-added chemicals. **Chinese Chemical Letters**, v. 30, n. 1, p. 15–24, 2019.

PAANANEN, H.; ALVILA, L.; PAKKANEN, T. T. Hydroxymethylation of softwood kraft lignin and phenol with paraformaldehyde. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 20, n. January, p. 100376, 2021.

PANG, B. et al. Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. **Industrial Crops and Products**, v. 108, n. March, p. 316–326, 2017.

PIZZI, A. **Phenolic resin adhesives**. [s.l.: s.n.].

PODSCHUN, J. et al. Structure-function relationships in the phenolation of lignins from different sources. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 3, n. 10, p. 2526–2532, 2015.

PODSCHUN, J. et al. Phenolated Lignins as Reactive Precursors in Wood Veneer and Particleboard Adhesion. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 18, p. 5231–5237, 2016.

RODRIGUES, J. S. et al. Lignin Fractionation Methods: Can Lignin Fractions Be Separated in a True Industrial Process? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 30, p. 10863–10881, 2021.

RODRIGUES, J. S. et al. Selection of kraft lignin fractions as a partial substitute for phenol in synthesis of phenolic resins: Structure-property correlation. **Industrial Crops and Products**, v. 191, n. July 2022, 2023.

SETHUPATHY, S. et al. Lignin valorization: Status, challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 347, n. January, p. 126696, 2022.

SONG, Y. et al. Demethylation of wheat straw alkali lignin for application in phenol formaldehyde adhesives. **Polymers**, v. 8, n. 6, 2016.

THÉBAULT, M. et al. Effect of phenolation, lignin-type and degree of substitution on the properties of lignin-modified phenol-formaldehyde impregnation resins: Molecular weight distribution, wetting behavior, rheological properties and thermal curing profiles. **Journal of Renewable Materials**, v. 8, n. 6, p. 603–630, 2020.

WANG, H. et al. Demethylation of alkali lignin with halogen acids and its application to phenolic resins. **Polymers**, v. 11, n. 11, p. 1–16, 2019.

XU, C.; FERDOSIAN, F. Structure and Properties of Lignin. p. 1–12, 2017.

YANG, L. et al. Isolation and further structural characterization of lignins from the valonea of *Quercus variabilis*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 164–172, 2017.

YANG, S. et al. Characterization and phenolation of biorefinery technical lignins for lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive synthesis. **RSC Advances**, v. 4, n. 101, p. 57996–58004, 2014.

YANG, S. et al. Preparation of lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive based on active sites of technical lignin. **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**, v. 9, n. 2, p. 266–272, 2015.

YOUNESI-KORDKHEILI, H.; PIZZI, A. A comparison among lignin modification methods on the properties of lignin–phenol–formaldehyde resin as wood adhesive. **Polymers**, v. 13, n. 20, 2021.

ZAWADZKI, F. et al. Industrial Crops & Products Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins. v. 173, n. April, 2021.

ZHANG, F. et al. Reactivity improvement by phenolation of wheat straw lignin isolated from a biorefinery process. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 5, p. 2238–2246,

2019.

ZHAO, M. et al. Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 64, p. 163–167, 2016.

ZHEN, X. et al. Facile synthesis of lignin-based epoxy resins with excellent thermal-mechanical performance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 276–285, 2021.

ZHOU, M. et al. Depolymerization and Activation of Alkali Lignin by Solid Acid-Catalyzed Phenolation for Preparation of Lignin-Based Phenolic Foams. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 32, p. 14296–14305, 2020.