

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO FENOL POR LIGNINA
KRAFT NA SÍNTESE DE RESINAS FENÓLICAS**

Vitor Matheus Lagazzi Xavier*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz

*** Vínculo empregatício: SI Group Resinas S.A.**

São Carlos, maio de 2021.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Vitor Matheus Lagazzi Xavier, realizada em 28/02/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Profa. Dra. Dulce Helena Ferreira de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. Anne Cristine Chinellato (UFABC)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À medida que adquirimos mais conhecimento e recebemos mais títulos, nos tornamos cada vez mais responsáveis em diminuir o abismo da desigualdade educacional que existe em nossa sociedade.

AGRADECIMENTOS

À mulher mais importante na minha vida, minha mãe e “pai”, Ana Teresa, por sempre me oferecer as melhores condições de estudo, me apoiando e incentivando, sem ela nada disso seria possível.

Aos meus familiares, em especial à minha avó Therezinha e tio Adherbal, amigos e minha namorada Tainá, que me apoiaram neste momento tão importante da minha vida.

À minha orientadora Professora Doutora Sandra Andrea Cruz pelas diversas orientações e conselhos durante este projeto.

Aos docentes, em especial ao Professor Doutor Edenir Pereira, do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos que contribuíram para minha formação acadêmica.

A todos os professores que ao longo da minha vida me transmitiram conhecimento e conselhos para minha formação pessoal, profissional e acadêmica.

À Universidade Federal de São Carlos e o Programa de Pós-Graduação em Química pela estrutura para realização deste estudo.

Aos colaboradores da Universidade Federal de São Carlos, em especial à Isabelly Veroneze e a Cristina Motta, que ajudaram de forma direta e indireta neste trabalho.

À SI Group Crios, em especial ao colaborador Rogério Piccolo e aos meus colegas do laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, pela oportunidade, confiança e colaboração para realização deste projeto em conjunto com a Universidade Federal de São Carlos.

LISTA DE ACRÔNIMOS

- ANOVA – Análise de variância (do inglês, *Analysis of Variance*)
- Aq – Aquoso
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*)
- EN – Norma europeia (do inglês, *European Standard*)
- EUA – Estados Unidos da América
- Exp. – Experimento
- FISPQ – Ficha de informação de segurança do produto químico.
- GHS – Sistema Globalmente Harmonizado (do inglês, *Globally harmonized system*)
- GL – Graus de liberdade
- GPC – Cromatografia de permeação em gel (do inglês, *Gel Permeation Chromatography*)
- IUPAC – União Internacional da Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
- MQ – Média quadrática
- RD – Resposta desejável
- SQ – Soma quadrática
- SQep – Soma quadrática do erro puro
- SQfaj – Soma quadrática da falta de ajuste
- SQR – Soma quadrática da regressão
- SQres – Soma quadrática do resíduo
- SQT – Soma quadrática total
- Sub(%) – Porcentagem de substituição de fenol por lignina
- Tr – Temperatura de reticulação
- t1(min) – Tempo da primeira etapa de condensação da resina padrão, em minutos
- T1(°C) – Temperatura da primeira etapa de condensação da resina padrão, em graus Celsius
- t2(min) – Tempo da segunda etapa de condensação da resina padrão, em minutos
- T2(°C) – Temperatura da segunda etapa de condensação da resina padrão, em graus Celsius
- ΔH_r – Variação da entalpia de reticulação

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Exemplo das somas quadráticas da tabela ANOVA.....	26
TABELA 5.1: Requisitos de colagem conforme norma EN-314-2:2002	33
TABELA 6.1 Variáveis (t2 e Sub) e seus dois níveis (alto e baixo) empregadas no experimento.....	36
TABELA 6.2: Condições experimentais do planejamento fatorial composto central realizado, além das respostas obtidas	38
TABELA 6.3: Exemplo das respostas e funções de desejabilidade obtidas no experimento 2.....	39
TABELA 6.4: Resultados experimentais observados em comparativo com os resultados previstos pelo modelo empírico calculado (Equação 6.2).....	41
TABELA 6.5: Descrição sucinta das SQ da tabela ANOVA	42
TABELA 6.6: Resultados obtidos das resinas sintetizadas	46
TABELA 6.7: Resultados de cisalhamento e desfibramento obtidos por ensaios de tração na E.M.I.C para o Exp. Padrão.....	48
TABELA 6.8: Resultados de cisalhamento e desfibramento obtidos por ensaios de tração na E.M.I.C para o Exp. Melhor condição	49
TABELA 6.9: Resultados de cisalhamento e desfibramento obtidos por ensaios de tração na E.M.I.C para o Exp. Indústria.....	51

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Unidade industrial da SI Group localizada na cidade de Rio Claro/SP ..3	
FIGURA 2.1: Esquema representativo da reação de substituição em meio básico com a presença de NaOH(aq)	4
FIGURA 2.2: Esquema representativo da hidroxialquilação de Friedel-Crafts em meio ácido para obtenção do bisfenol-A	4
FIGURA 2.3: Panorama dos produtos obtidos a partir do fenol	5
FIGURA 2.4: Esquema representativo do processo de sulfonação do benzeno.....	6
FIGURA 2.5: Esquema representativo da oxidação do tolueno para obtenção do fenol	7
FIGURA 2.6: Esquema representativo das reações envolvidas no processo <i>Hock</i> para obtenção do fenol.....	9
FIGURA 2.7: Unidades presentes na lignina: (1) guaiacila, (2) siringila e (3) p-hidroxifenila	11
FIGURA 2.8: Provável estrutura para lignina de folhosas proposto por NIMZ	11
FIGURA 2.9: Esquema representativo das reações de formação da lignina <i>Kraft</i>	14
FIGURA 2.10: Esquema representativo de uma unidade guaiacila da lignina (A) e o polímero lignina-fenol-formaldeído após sua síntese, ligada através de uma ligação éter e outra ponte metilênica	19
FIGURA 2.11: Esquema representativo das reações envolvidas no processo de fabricação e cura de uma resina fenólica do tipo resol	21
FIGURA 5.1: Foto demonstrando a diferença entre as medidas nos cortes dos corpos de prova da capa, à esquerda, e miolo, à direita.....	32
FIGURA 6.1: Representação gráfica do planejamento do composto central	37
FIGURA 6.2: Superfície de resposta relacionando as duas variáveis testadas e o modelo proposto.....	44
FIGURA 6.3: Controle do modelo proposto, com a condição experimental de máxima resposta estudada em destaque no centro da área roxa e a condição de interesse industrial em destaque no canto superior esquerdo	45
FIGURA 6.4: Foto dos corpos de prova (capa) do teste de cisalhamento para o Exp. Padrão.....	48
FIGURA 6.5: Foto dos corpos de prova (miolo) do teste de cisalhamento para o Exp. Padrão.....	49

FIGURA 6.6: Foto dos corpos de prova (capa) do teste de cisalhamento para o Exp. Melhor condição	50
FIGURA 6.7: Foto dos corpos de prova (miolo) do teste de cisalhamento para o Exp. Melhor condição	50
FIGURA 6.8: Foto dos corpos de prova (capa) do teste de cisalhamento para o Exp. Indústria.....	51
FIGURA 6.9: Foto dos corpos de prova (miolo) do teste de cisalhamento para o Exp. Indústria.....	52
FIGURA 6.10: Gráfico de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos sintetizados	53

RESUMO

SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO FENOL POR LIGNINA *KRAFT* NA SÍNTESE DE RESINAS FENÓLICAS.

Nos últimos anos tem surgido um interesse mundial no desenvolvimento de tecnologias “verdes” que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental. O emprego de matérias-primas obtidas a partir de biomassa está cada vez mais em foco. O interesse aumenta, principalmente, quando o biomaterial é proveniente de algum rejeito do processo industrial. A partir dessa motivação, neste trabalho, realizou-se a substituição do fenol por lignina para a produção de resinas fenólicas. A lignina empregada foi oriunda do resíduo da indústria de papel e celulose e extraída através do processo *Kraft*. Almejou-se reduzir a dependência do fenol, um derivado do petróleo, desenvolvendo um produto mais sustentável e aumentando o valor agregado da lignina, visto que atualmente este biopolímero é queimado em caldeiras para geração de energia. Assim, a lignina foi utilizada como substituinte parcial do fenol nas reações de condensação de resinas fenólicas do tipo resol, para a produção de adesivos lignina-fenol-formaldeído utilizados na indústria moveleira, os quais não possuem a etapa de destilação no processo de fabricação. Com o intuito de identificar os melhores parâmetros da polimerização e encontrar a maior porcentagem mássica de substituição (lignina por fenol), fez-se o uso do planejamento fatorial. O modelo resultante indicou que as melhores condições de substituição e tempo de condensação foram aproximadamente 15% e 75 minutos, respectivamente. Em paralelo e visando o interesse industrial, máxima porcentagem substituição e menor tempo de condensação (menor tempo gasto da batelada no reator), estudou-se o sistema também com 20% de substituição e 55 minutos de condensação. Avaliou-se as propriedades físico-químicas dos adesivos sintetizados pelas técnicas de viscosidade, teor de sólidos, tempo de gelatinização (*gel time*) e resistência mecânica de juntas coladas, comparando-se com a amostra padrão (100% de fenol utilizada em sua síntese, ou seja, sem substituição) com as amostras substituídas. Os resultados obtidos nas análises físico-químicas e nos testes de resistência mecânica de juntas coladas das resinas modificadas foram semelhantes ou superiores quando comparados com a resina pura. Possivelmente melhores resultados dos testes de resistência mecânica de juntas coladas poderiam ter sido obtidos para o experimento com maior porcentagem de substituição se houvesse um acréscimo no tempo ou temperatura na etapa de prensagem. Através dos resultados obtidos por calorimetria

diferencial exploratória das 3 amostras testadas, foi possível verificar picos endotérmicos característicos do processo de reticulação, sugere-se que quanto maior a porcentagem de substituição, maior será a energia necessária para a reticulação do polímero lignina-fenol-formaldeído, devido o deslocamento das curvas para temperaturas mais altas. Por fim, concluiu-se que é possível a substituição do fenol em até 20%, mantendo as propriedades requeridas como adesivo fenólico.

ABSTRACT

PARTIAL PHENOL REPLACEMENT BY KRAFT LIGNIN IN THE PHENOLIC RESIN SYNTHESIS.

In recent years, there has been a worldwide interest in the development of "green" technologies which enable the use of products with less environmental impact. There is an increasing focus in the use of raw materials obtained from biomass. The interest increases, mainly, when the biomaterial comes from some industrial waste. From this motivation, there has been the replacement of phenol by lignin for the production of phenolic resins. The used lignin came from the industrial paper and cellulose waste and extracted through the Kraft process. The aiming was reducing the dependence on phenol, a petroleum derivative, by developing a more sustainable product and increasing the value of lignin once, currently, this biopolymer is burned in boilers for power generation. Thus, lignin was used as a partial substitute for phenol in the condensation reactions of phenolic resins of the resole type, to produce lignin-phenol-formaldehyde adhesives for wood which do not have the distillation step in the manufacturing process. In order to identify the best polymerization parameters and find the highest percentage of mass substitution (lignin for phenol), factorial design was used. The resulting model indicated that the best replacement conditions and condensation time were approximately 15% and 75 minutes, respectively. Meanwhile and aiming industrial interest, maximum replacement percentage and shorter condensation time (less time spent in the reactor batch), the system was also studied with 20% replacement and 55 minutes of condensation. The physical-chemical properties of the synthesized adhesives were assessed by viscosity, solids content, gelatinization time (gel time) and mechanical strength of glued joints techniques, comparing them with the standard sample (100% phenol used in its synthesis, that is, without replacement) and the replaced samples. The results achieved in the physical-chemical analyses and mechanical strength of glued joints tests of the modified resins were similar or superior when compared with the pure resin. Once we had an increase in pressing time or an increase of the press temperature, we could possibly have obtained better mechanical strength of glued joints results for the experiment with a higher replacement percentage. Through the obtained results by differential scanning calorimetry of the three tested samples, it was possible to observe peculiar endothermic peaks from the reticulation process, we could suggest that the higher the percentage of replacement the higher the energy will be required for the crosslinking

of the lignin-phenol-formaldehyde polymer, due to displacement of the curves to higher temperatures. Finally, it was concluded that it is possible to replace phenol up to 20%, having the required properties as a phenolic adhesive maintained.

Sumário

1	- Introdução	1
1.1	- SI Goup Crios Resinas S.A.	2
2	- Revisão bibliográfica	3
2.1	- Fenol	3
2.1.1	- Propriedades físicas e químicas	3
2.1.2	- Rotas de síntese	6
2.2	- Obtenção do Fenol através do Cumeno (Processo <i>Hock</i>)	8
2.3	- Fontes “naturais” de fenol	9
2.4	- Lignina	10
2.4.1	- Estrutura e reatividade	10
2.4.2	- Processo de polpação <i>Kraft</i>	12
2.4.3	- Lignina <i>Kraft</i>	14
2.4.4	- Ligninas em resinas fenólicas	16
2.4.5	- Ligninas <i>Kraft</i> em resinas fenólicas	17
2.5	- Resinas fenólicas do tipo Resol	19
2.6	- Planejamento fatorial	22
2.6.1	- Conceitos	22
2.6.2	- Planejamento fatorial 2^k	24
2.6.3	- Metodologia de superfície de resposta	27
3	- Justificativa	27
4	- Objetivos	28
5	- Metodologia	28
5.1	- Etapa α : Caracterização da Lignina <i>Kraft</i>	28
5.1.1	- Umidade	29
5.1.2	- Concentração de inorgânicos (Cinzas)	29
5.1.3	- pH em solução aquosa (10%)	29
5.1.4	- Massa molar ponderal média	29
5.2	- Etapa β : Síntese das Resinas do tipo Resol e Caracterização	30
5.2.1	- Planejamento fatorial	30
5.2.2	- Caracterização das Resinas	30
5.2.2.1	- Viscosidade	31
5.2.2.2	- Teor de sólidos	31
5.2.2.3	- Tempo de gelatinização (<i>gel time</i>)	31
5.2.2.4	- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32

5.3	- ETAPA γ : Avaliação do desempenho dos adesivos.....	32
5.3.1	- Resistência mecânica de juntas coladas.....	32
6	- Resultados e discussão.....	33
6.1	- Etapa α : Caracterização da Lignina <i>Kraft</i>	33
6.2	- Etapa β : Síntese e caracterização das resinas fenólicas.....	34
6.2.1	- Planejamento fatorial.....	35
6.2.2	- Caracterização das resinas.....	45
6.2.3	- Etapa γ : Avaliação do desempenho dos adesivos.....	47
7	- Conclusões.....	54
8	- Referências bibliográficas.....	55

1 - Introdução

Nos últimos anos as questões ambientais têm merecido destaque na mídia global. As rápidas e contínuas mudanças tecnológicas estimuladas pelo atual modelo capitalista de produção, amplamente disseminado no mundo, culminaram em comportamentos sociais e hábitos de consumo marcados pelo grande desperdício de recursos naturais. Problemas sociais, ambientais e econômicos acabam surgindo decorrentes dessa situação, o que faz da sustentabilidade um tema de vanguarda, chamando a atenção de governos, organizações, com ou sem fins lucrativos, além da comunidade acadêmica.

Como uma das principais ações, com o intuito de minimizar o impacto ambiental causado por atividades industriais, temos a “química verde” (do inglês, “*green chemistry*”), que pode ser definida como o planejamento, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente ^[1,2]. Este conceito, que pode também ser atribuído à tecnologia limpa já é relativamente comum em aplicações industriais, especialmente em países com a indústria química bastante desenvolvida e que apresentam controle rigoroso na emissão de poluentes. Atualmente, acompanhando este cenário, este mesmo conceito vem, gradativamente, sendo incorporado ao meio acadêmico, no ensino e na pesquisa de diversas organizações ^[3,4].

Este conceito politicamente poderoso e ético, representa a suposição de que processos químicos que geram problemas ambientais possam ser substituídos por alternativas menos poluentes ou não poluentes. Tecnologia limpa, prevenção primária, redução na fonte, química ambientalmente correta, ou ainda química verde, são termos que surgiram para definir esta importante ideia. *Green chemistry*, o termo mais utilizado atualmente, foi adotado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), talvez por ser o mais forte e amplo entre os demais, pois associa o desenvolvimento na química com o objetivo cada vez mais buscado pelo homem moderno: o desenvolvimento autossustentável ^[5]. Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias:

- O uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima;
- Aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto;
- Evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas.

A preocupação global com o aumento do consumo de combustíveis fósseis está impulsionando o desenvolvimento de tecnologias e produtos alinhados a química verde. Dentre estes tem-se destaque o desenvolvimento de resinas fenólicas sintetizadas com produtos naturais. Assim, o emprego de uma matéria prima obtida a partir da biomassa para substituição do fenol na produção de resinas fenólicas poderá reduzir a dependência da indústria no fenol, um derivado da indústria petroquímica, além de desenvolver um produto mais sustentável [6,7].

Visto isso, neste trabalho, realizou-se a substituição do fenol por lignina *Kraft*, resíduo da industrial de papel e celulose, para a síntese de resinas fenólicas, do tipo resol, que são utilizadas como adesivo na indústria moveleira. Inicialmente as resinas foram sintetizadas no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa SI Group e avaliadas em parceria com a Universidade Federal de São Carlos. Em trabalhos futuros, deseja-se testar as resinas em escala industrial nos clientes da SI Group, voltados para o segmento de compensados.

1.1 - SI Goup Crios Resinas S.A.

A SI Group é uma empresa líder global em desenvolvimento e fabricação de aditivos de desempenho, soluções de processo, produtos farmacêuticos e químicos, com fortes posições de mercado nas indústrias de plásticos, campos petrolíferos, borracha, combustíveis e lubrificantes, fármacos e resinas industriais.

No segmento de resinas industriais, sendo este o mais consolidado no mercado nacional, destacam-se as resinas voltadas para fricção, abrasivos, refratários, compósitos, impregnação, isolamento e adesivos utilizados na indústria moveleira.

A SI Group preocupa-se com o meio ambiente, visto que tem sustentado sua posição de destaque entre os 1% das empresas participantes com classificação de platina na última avaliação da EcoVadis no quesito responsabilidade social corporativa em 2020 [8].

Com sede em Schenectady, Nova York, a SI Group opera com mais de 30 instalações de manufatura em cinco continentes com aproximadamente 2 bilhões de dólares em vendas anuais e mais de 3.000 funcionários em todo o mundo. No Brasil, a SI group está localizada em Rio Claro (Figura 1.1), interior de São Paulo, onde há a capacidade de produzir resinas para uma ampla gama de aplicações como fricção, abrasivos, refratários, impregnação de papel, isolamento, compósitos, adesivos, borracha, fundição, além da baquelite e resinas acrílicas.



FIGURA 1.1: Unidade industrial da SI Group localizada na cidade de Rio Claro/SP.

2 - Revisão bibliográfica

2.1 - Fenol

2.1.1 - Propriedades físicas e químicas

Em temperatura ambiente, o fenol (hidroxibenzeno, ácido carbólico, benzenol) é um sólido amorfo branco e possui um ponto de fusão de 40,9 °C. No estado fundido, o fenol puro é um líquido límpido e incolor. Quando exposto ao ar, o fenol pode rapidamente alterar a sua coloração para rosa, devido a certas impurezas como ferro e cobre que estão presentes em seu processo de fabricação ou durante o armazenamento [9].

A temperatura de fusão e solidificação é reduzida consideravelmente por vestígios de água, ou seja aproximadamente 0,4 °C a cada 0,1% em massa de água. O fenol fica líquido na temperatura ambiente quando cerca de 6% em massa de água é adicionada. Em temperaturas abaixo de 68,4 °C, o fenol é apenas parcialmente miscível em água. O fenol é solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, cetonas, éteres, ácidos e hidrocarbonetos halogenados. Entretanto, é menos solúvel em hidrocarbonetos alifáticos. O fenol forma misturas azeotrópicas com água, cumeno e α -metilestireno [10].

As propriedades químicas do fenol são únicas devido à presença de um grupo hidroxila e um anel aromático, facilitando as reações tanto do tipo eletrofílica quanto

nucleofílica. O fenol tem uma alta reatividade com o formaldeído nas reações de substituição eletrofílica aromática, quando catalisada por ácido, levando a formação de resinas fenólicas do tipo novolaca. Além disso o fenol é um ácido fraco e forma facilmente o fenóxido de sódio na presença de hidróxido de sódio aquoso, como indicado na Figura 2.1.

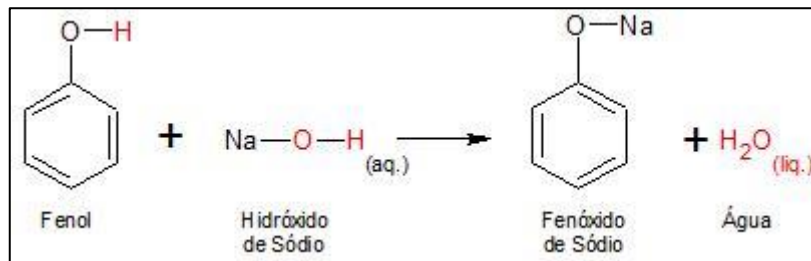


FIGURA 2.1: Esquema representativo da reação de substituição em meio básico com a presença de NaOH(aq).

Na presença de fenolato de sódio (fenóxido de sódio) a adição nucleofílica do anel aromático fenólico ao grupo carbonila do formaldeído pode ocorrer. Uma base catalisa a reação convertendo fenol em um grupo mais reativo (mais nucleofílico), fenolato ou íon fenóxido, para a reação com formaldeído.

Assim, o fenol possui a capacidade única de reagir com formaldeído sob condições ácidas ou básicas, levando a resinas novolacas (via condições ácidas) ou resinas resóis (condições básicas). O par de elétrons não compartilhado localizado no grupo hidroxila é deslocado sobre o anel aromático levando a um excesso de elétrons nas posições *orto* e *para*.

Sob condições especiais, catalisadores ácidos facilitam a conversão do fenol com formaldeído a bisfenol-F. Também em condições especiais, o fenol pode reagir com a acetona e converter-se à bisfenol-A, este último representado na Figura 2.2.

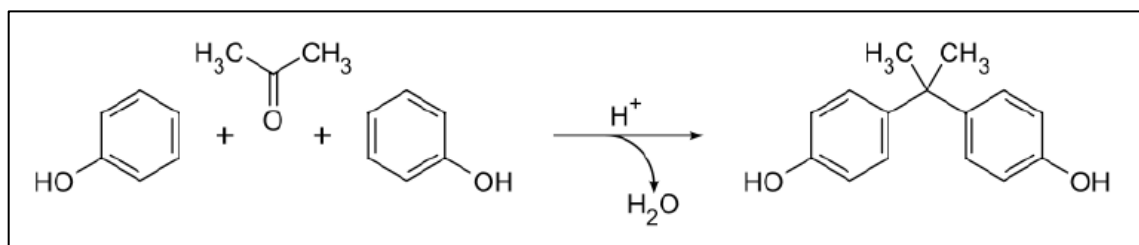


FIGURA 2.2: Esquema representativo da hidroxialquilação de Friedel-Crafts em meio ácido para obtenção do bisfenol-A ^[11].

O fenol pode ser hidrogenado na interface de catalisadores de paládio para produção da ciclo-hexanona [12]. A ciclo-hexanona é a matéria-prima utilizada na produção do monômero denominado caprolactama, o qual é usado na síntese para a polimerização da poliamida. Um esquema dos produtos que são obtidos a partir do fenol é apresentado na Figura 2.3.

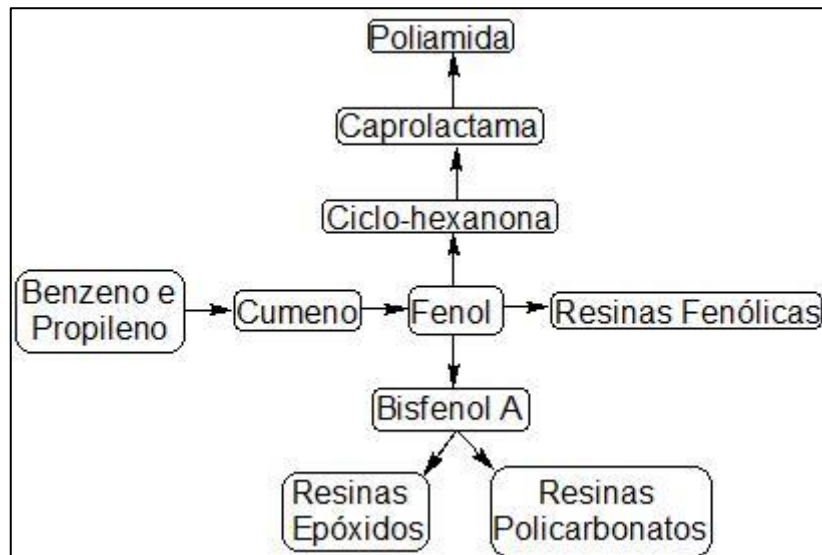


FIGURA 2.3: Panorama dos produtos obtidos a partir do fenol – adaptado de OLIVEIRA [13].

Com relação a toxicidade, resinas que possuem fenol livre residual (monômero sem reagir) acima de 1%, são consideradas mutagênicas, segundo critérios estabelecidos pelo *Globally Harmonized System* (*GHS* por sua sigla em inglês – Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos). O *GHS* é um sistema com uma abordagem abrangente para a definição dos perigos dos produtos químicos, bem como sua classificação e comunicação de perigo por meio da FISPQ (Ficha de Informação de Segurança dos Produtos Químicos).

Portanto, se houver a substituição parcial do fenol por uma matéria-prima que não tenha classificação, considerando os critérios do *GHS*, como é o caso da lignina *Kraft*, na síntese de resinas fenólicas, haverá uma maior chance de o fenol livre residual presente no produto acabado, ficar abaixo de 1%, uma vez que uma menor quantidade mássica do monômero irá ser adicionada no início do processo de fabricação.

2.1.2 - Rotas de síntese

No início do século XX, a demanda por fenol cresceu significativamente com o aumento na comercialização das resinas fenólicas, como por exemplo a baquelite. Leo Baekeland lançou sua primeira fábrica de resinas fenólicas em maio de 1910 na Alemanha e o fenol utilizado era proveniente do alcatrão de carvão.

O uso do bisfenol-A, amplamente empregado na produção de policarbonatos e resinas epóxi, tornou-se um fator importante para o crescimento do mercado do fenol. Rotas sintéticas foram desenvolvidas no final do século XIX para atender à crescente demanda por fenol. O primeiro método sintético para a produção de fenol envolveu a sulfonação (Figura 2.4) e mais tarde cloração do benzeno ^[14]. Entretanto, apesar da sua importância no passado, estes processos não são mais usados para a produção comercial de fenol.

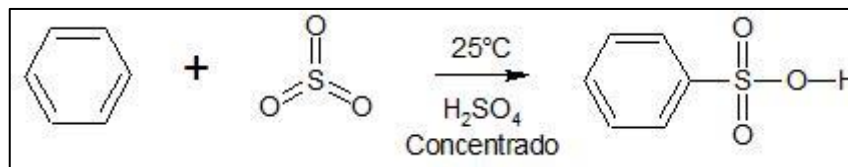
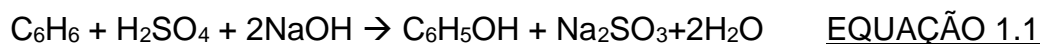


FIGURA 2.4: Esquema representativo do processo de sulfonação do benzeno.

A seguir, podemos observar a equação global da sulfonação do benzeno.



O processo de sulfonação é caracterizado pela formação de grande quantidade de resíduos não aproveitáveis e os reagentes são tóxicos e corrosivos. Mesmo empregando-se outros métodos, como por exemplo fazendo o benzeno reagir com cloro, hidróxido de sódio e hidrogênio gasoso, não é sustentável a produção comercial de fenol através dos processos mencionados.

Na década de 1960, a primeira planta comercial usando tolueno (metilbenzeno) como matéria-prima foi lançada. O processo foi desenvolvido simultaneamente pela *Dow* ^[15] e pela *California Research Corp* ^[16] e é descrito mais detalhadamente em um trabalho desenvolvido por WEBER et al. ^[9]. No entanto, todas as plantas comerciais foram fechadas em 2006, uma vez que este processo consome de 3 a 4 vezes mais energia do que o processo de oxidação do cumeno. Atualmente, não há produção

comercial de fenol a partir de tolueno. Na Figura 2.5, observa-se a reação de oxidação do tolueno.

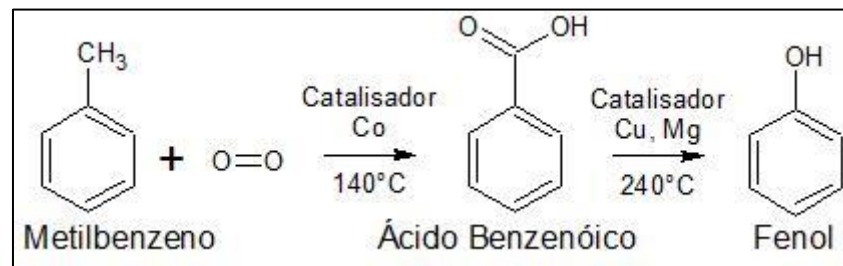


FIGURA 2.5: Esquema representativo da oxidação do tolueno para obtenção do fenol.

Várias tentativas foram exploradas durante as duas últimas décadas para sintetizar fenol através da oxidação direta do benzeno. Ao contrário da rota do processo via oxidação do cumeno, a oxidação direta do benzeno não produz acetona como subproduto, mas oferece uma potencial economia de energia durante o processo. Uma via é a oxidação direta do benzeno com óxido nitroso (N_2O) ou o uso de oxigênio ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a oxidação direta do benzeno com o emprego de catalisadores.

Entretanto, nenhuma das vias descritas, através da oxidação direta do benzeno, foi comercializada. O uso de NH_3 (considerando que a amônia pode ser oxidada à N_2O) ou H_2O_2 é questionável, já que ambos são intermediários químicos valiosos, e seu papel como portadores de oxigênio deve ser considerado em qualquer avaliação econômica de uma oxidação direta de benzeno a fenol.

Atualmente, o processo de transformação do cumeno (isopropilbenzeno) a fenol (*Hock-Process*) é a rota sintética predominante para a produção de fenol e é acompanhada por acetona como um subproduto. O cumeno é oxidado para formar hidroperóxido de cumeno, o qual é posteriormente decomposto em fenol e acetona, usando um ácido forte como catalisador. Os produtos são purificados em uma série de colunas de destilação. O processo de obtenção do cumeno e do fenol, serão melhores descritos no item 2.2.

Os produtos químicos de uso industrial, com vendas totais de U\$ 52,6 bilhões, corresponderam por 48% do total de faturamento líquido da indústria brasileira em 2016, sendo que os intermediários para resinas termofixas (fenol e formol) representam U\$ 361,8 milhões. Como as 3 maiores produtoras de resinas fenólicas (correspondem a 63% da capacidade produtiva em 2016) possuem instalações para

suprir a necessidade do formol que utilizam, podemos considerar que boa parte do faturamento dos intermediários está relacionado com a comercialização do fenol [17].

2.2 - Obtenção do Fenol através do Cumeno (Processo *Hock*)

A demanda global de fenol atingiu cerca de 11 milhões de toneladas métricas em 2019, o que resultou em um aumento médio anual de 2,6% nos últimos cinco anos. O bisfenol-A é o principal impulsionador da demanda, representando quase metade do consumo global de fenol em 2019, com os principais mercados de uso final em policarbonato e resinas epóxi. A demanda global de fenol é liderada pela Ásia, responsável por mais da metade do consumo total [18].

O segundo maior uso final para o fenol continua sendo as resinas de fenol-formaldeído, cuja demanda depende fortemente das indústrias de construção e automotiva. A China continuará a liderar o crescimento da demanda de fenol à medida que mais capacidade *downstream* (é o setor relacionado ao refino de petróleo bruto e o processamento e purificação do gás natural bruto) for aumentada devido ao forte crescimento da demanda dos setores automotivo, de consumo e de construção. No mercado exterior, as empresas *Shell*, *Sunoco*, *Georgia Gulf*, *Dow*, *JLM* e *INEOS* são os maiores produtores nos Estados Unidos [18].

O processo de obtenção do fenol por meio do cumeno foi relatado pela primeira vez por HOCK e LANG [19]. A capacidade de produção do Brasil em 2014, encontrava-se em aproximadamente 929 toneladas métricas (valor aproximado de 730,5 milhões de reais), sendo que para o mercado interno, foram destinadas quase 822 toneladas métricas (valor aproximado de 506 milhões de reais) [20]. As indústrias produtoras de fenol aumentaram em 28% a capacidade de produção entre 2007 e 2013. Analisando a situação do mercado atual, conclui-se que a indústria nacional consegue suprir toda a demanda interna, inclusive produz excedentes para a exportação, que cresceu consideravelmente entre 2008 e 2012, mas teve uma pequena queda em 2013 [20].

No Brasil, o fenol é produzido pela oxidação do cumeno, sendo a multinacional Rhodia, empresa do grupo Solvay, a principal responsável pela sua obtenção. Como descrito anteriormente, o cumeno é oxidado com oxigênio atmosférico para formar hidroperóxido de cumeno. A Figura 2.6 mostra as reações do processo *Hock*, isto é, conversão do cumeno a fenol.

O cumeno utilizado como matéria-prima neste processo é produzido a partir de benzeno e propileno. Anteriormente a reação de alquilação era realizada em solução

com catalisadores de ácido fosfórico e cloreto de alumínio. Em 2004, a maior parte do cumeno era produzido comercialmente com catalisadores zeolíticos heterogêneos [21].

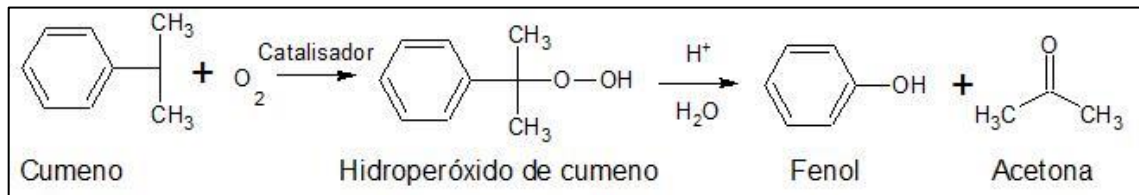


FIGURA 2.6: Esquema representativo das reações envolvidas no processo *Hock* para obtenção do fenol.

2.3 - Fontes “naturais” de fenol

A recuperação do fenol “natural” do alcatrão de carvão é um dos métodos empregados para a obtenção do fenol. O alcatrão de carvão é uma mistura complexa de componentes orgânicos condensáveis, emergindo da carbonização do carvão [22]. Durante o fracionamento do alcatrão de carvão, a chamada fração do óleo carbólico é separada e contém cerca de 30-35% em massa de compostos fenólicos. Esses fenóis são chamados de ácidos de alcatrão. O óleo carbólico é tratado com soda cáustica diluída para extrair os fenóis como sais de fenolato de sódio. A solução aquosa de fenolato é então tratada com dióxido de carbono para liberar os fenóis dos sais.

Esta fração de fenol bruto do óleo carbólico consiste em fenol, cresóis e xilenóis. Uma composição típica é 30% de fenol, 12% de o-cresol, 18% de m-cresol, 12% de p-cresol, 8% de xilenóis, 15% de água e 5% de alcatrão [22]. Além do alcatrão de carvão, outras fontes de fenóis “naturais” são os subprodutos líquidos de processos de gaseificação [23]. Fenol, cresóis e xilenóis são recuperados da fase aquosa por extração com solvente, por exemplo com o processo *Lurgi Phenom Solvan*. Uma grande fonte de fenóis naturais são os subprodutos líquidos da *Sasol*, processo de gaseificação empregado em algumas plantas localizadas na África do Sul. Os fenóis são produzidos e comercializados pela *Merisol*, uma *joint venture* entre *Sasol* e *Merichem* (EUA), com um total de produção de fenóis (fenol, cresóis, xilenóis) de cerca de 110.000 toneladas métricas por ano, segundo dados de 2003 [24]. Outra grande fonte é a recuperação de fenóis do processo de gaseificação do Lignito na *Dakota Gasification Company* (EUA). A produção anual de fenol foi de cerca de 20.000 toneladas métricas, segundo dados de 2003.

Todos os processos citados anteriormente, não são mais viáveis se considerarmos o rendimento do processo *Hock*, além da obtenção da acetona como subproduto.

O uso de matérias-primas não renováveis, por si só limita qualquer processo industrial, quer pelo simples esgotamento das reservas naturais e/ou pelo elevado custo de aquisição e transporte, necessariamente crescentes em função da limitação de estoques. A alternativa mais desejável para geração de compostos orgânicos é a utilização de biomassa vegetal derivada de plantas de rápido crescimento, de até 10 anos ^[25], ou seja, recursos naturais renováveis.

A madeira e outros materiais lignocelulósicos são matérias-primas formadas de fibras em múltiplas camadas, ligadas entre si e pela lignina que age como ligante e vem sendo estudada para a produção de produtos comerciais ^[26].

2.4 - Lignina

2.4.1 - Estrutura e reatividade.

A lignina é um biopolímero com um elevado teor de anéis aromáticos, encontrada em plantas vasculares e algumas algas, conferindo rigidez à parede das células dos vegetais e atuando como agente permanente de ligação entre elas. Sua constituição em todas as plantas não é necessariamente uniforme com relação à estrutura química ou à morfologia. Portanto, não deve ser considerada como uma substância química única, mas sim como uma classe de materiais correlatos ^[27,28]. Essa molécula possui quantidades variadas de unidades p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, podendo ser classificada de acordo com essa composição ^[29].

As ligninas das gimnospermas (coníferas) são basicamente produtos da polimerização do álcool coniferílico e são chamadas de lignina guaiacila, enquanto as ligninas das angiospermas (folhosas), as quais foram utilizadas nesse trabalho, são principalmente do tipo guaiacila-siringila, devido à polimerização dos alcoóis coniferílico e sinapílico. Essas ligninas apresentam ainda unidades p-hidroxifenila, provenientes do álcool p-cumarílico, mas em proporções menores. Já as ligninas de gramíneas contêm, geralmente, maiores quantidades de unidades p-hidroxifenila, por isso são conhecidas com ligninas do tipo hidroxifenila-guaiacila-siringila (Figura 2.7). Estudos mostraram que as gramíneas apresentam consideráveis quantidades de ésteres de ácido ferúlico e ácido p-cumárico ligando polissacarídeos e/ou ligninas ^[30].

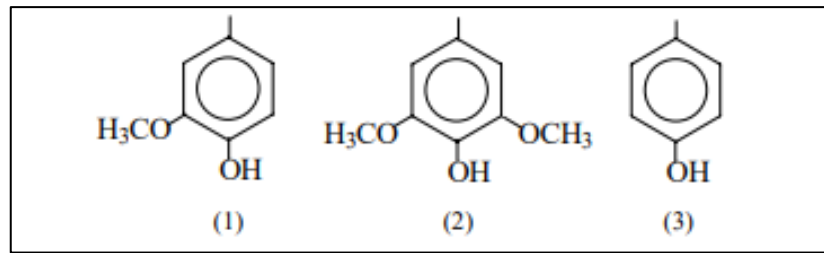


FIGURA 2.7: Unidades presentes na lignina: (1) guaiacila, (2) siringila e (3) p-hidroxifenila [27].

As unidades p-hidroxifenila são as mais interessantes para reações de condensação, pois é a estrutura que mais se assemelha a do fenol, podendo ser o sítio ativo mais reativo do biopolímero.

Na lignina, as unidades estruturais são compostas por diferentes tipos de ligações (Figura 2.8), distintamente do que ocorre na celulose onde se tem unidades do monossacarídeo β -D-glicose ligadas entre si através dos carbonos 1 e 4.

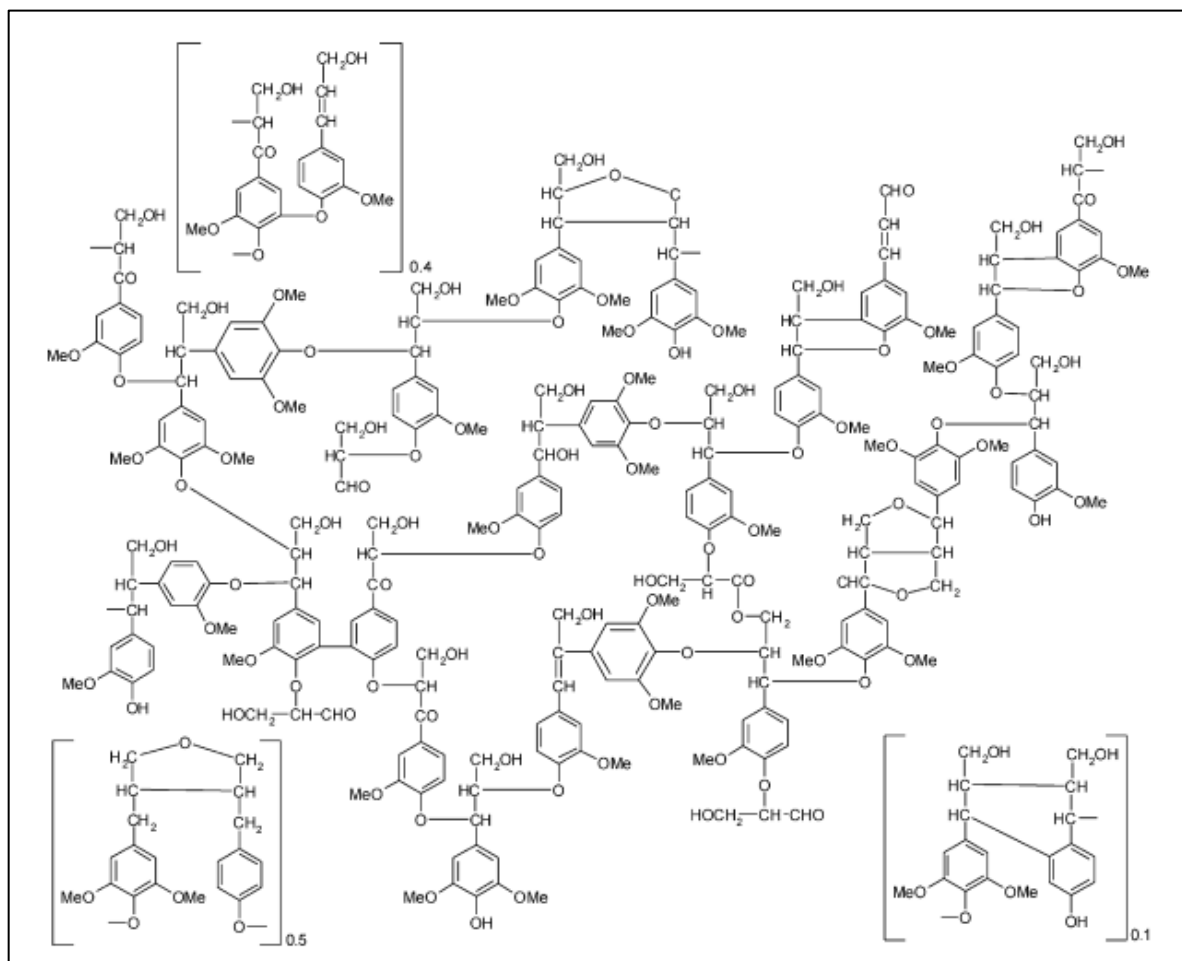


FIGURA 2.8: Provável estrutura para lignina de folhosas proposto por NIMZ [31].

Além das ligações entre monômeros, existe uma grande variedade de grupos funcionais, que influem igualmente nas características e nas propriedades das ligninas. As ligninas provenientes da madeira, como *Pinus* e *Eucalyptus*, têm teores de grupos hidroxila alifáticas superior a 1,1 mols/unidade fenilpropano (C₉) e teores de hidroxilas fenólicas entre 0,2 e 0,4 mols/C₉. São de destaque os grupos metoxila, cujo teor é maior nas madeiras de folhosas do que nas coníferas e gramíneas [32]. Características importantes quando o propósito é reagir a lignina com o formol para a produção de resinas fenólicas.

A lignina pode ser utilizada para substituir parcialmente o fenol para a produção de resinas fenólicas, pois em sua complexa estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico. O interesse em substituir o fenol por lignina reside no fato de que produto é hoje obtido a partir de uma fonte não renovável, o petróleo. Por outro lado, a lignina pode ser obtida a partir de matéria prima renovável como, por exemplo, da madeira de eucaliptos, via processo *Kraft* ou extraída do bagaço de cana-de-açúcar. Esta última possui um maior número de centros ativos frente ao formaldeído do que a lignina extraída da madeira. Isso está ligado ao fato de a cana-de-açúcar pertencer à classe de plantas anuais e, nessas, a lignina presente contém uma proporção maior de anéis aromáticos do tipo p-hidroxifenila, do que outras plantas como *Pinus* e *Eucalyptus* [33].

Logo, se consideramos apenas fatores químicos como taxa de reatividade e estrutura do biopolímero, seria mais interessante ter utilizado uma lignina proveniente do bagaço de cana-de-açúcar neste trabalho, porém como o propósito era ter uma fonte alternativa de substituição do fenol para síntese de resinas fenólicas em larga escala, preferiu-se matéria-prima de uma fonte renovável (reflorestamento), com fornecimento em larga escala, estável (plantas clonadas) e de custo inferior ao fenol, a única opção que se tinha no momento era uma lignina *Kraft*, proveniente de eucaliptos, comercializada por um fornecedor da indústria de papel e celulose.

2.4.2 - Processo de polpação *Kraft*

Os processos de polpação empregados industrialmente para remoção da lignina são os processos *Kraft*, Soda e Sulfito. As ligninas recuperadas nestes processos são denominadas como ligninas *Kraft*, soda e lignossulfonatos, respectivamente. Os processos de separação dos componentes macromoleculares envolvem a

deslignificação (ou solvência da lignina) que consiste na solubilização de fragmentos de lignina produzidos pelo rompimento de ligações químicas.

O processo *Kraft* de produção de celulose é o de maior emprego no Brasil, e isso se deve a grande flexibilidade em relação às espécies de madeira, a qualidade da polpa produzida e à eficiência e economia na recuperação dos reagentes.

A deslignificação de materiais lignocelulósicos para a produção de celulose *Kraft* envolve o tratamento a alta temperatura com uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. O processo resulta na degradação e dissolução de 90-95% da lignina originalmente presente nos tecidos vegetais e leva ao isolamento da polpa celulósica. Uma variedade de diferentes métodos tem sido explorada para recuperar a lignina dos licores de cozimento (licor negro) incluindo ultrafiltração ^[34], utilização de solventes orgânicos, acidificação ^[35], precipitação com cálcio ou aditivos poliméricos ^[36].

O mecanismo de deslignificação envolve a formação de intermediários metilenoquinona, como ilustrado na Figura 2.9. O carbono α pode reagir com íons hidroxila, hidrossulfeto e sulfeto presentes no meio reacional. Como os íons sulfeto e hidrossulfeto são nucleófilos mais fortes que o íon hidroxila, estruturas benziltiol são preferencialmente formadas. Esta espécie fortemente nucleofílica desloca o radical arilóxido ligado ao carbono β formando um epissulfeto, causando a despolimerização da molécula de lignina ^[37].

A solubilidade em água da lignina *Kraft* é diminuída quando o pH é reduzido, isso ocorre devido à inibição da ionização da molécula favorecendo processos de agregação entre as moléculas de lignina. Uma vez que outros componentes do licor negro (como componentes inorgânicos, açúcares e produtos de degradação) são solúveis em água em uma ampla faixa de pH, a lignina precipitada pode ser isolada relativamente pura.

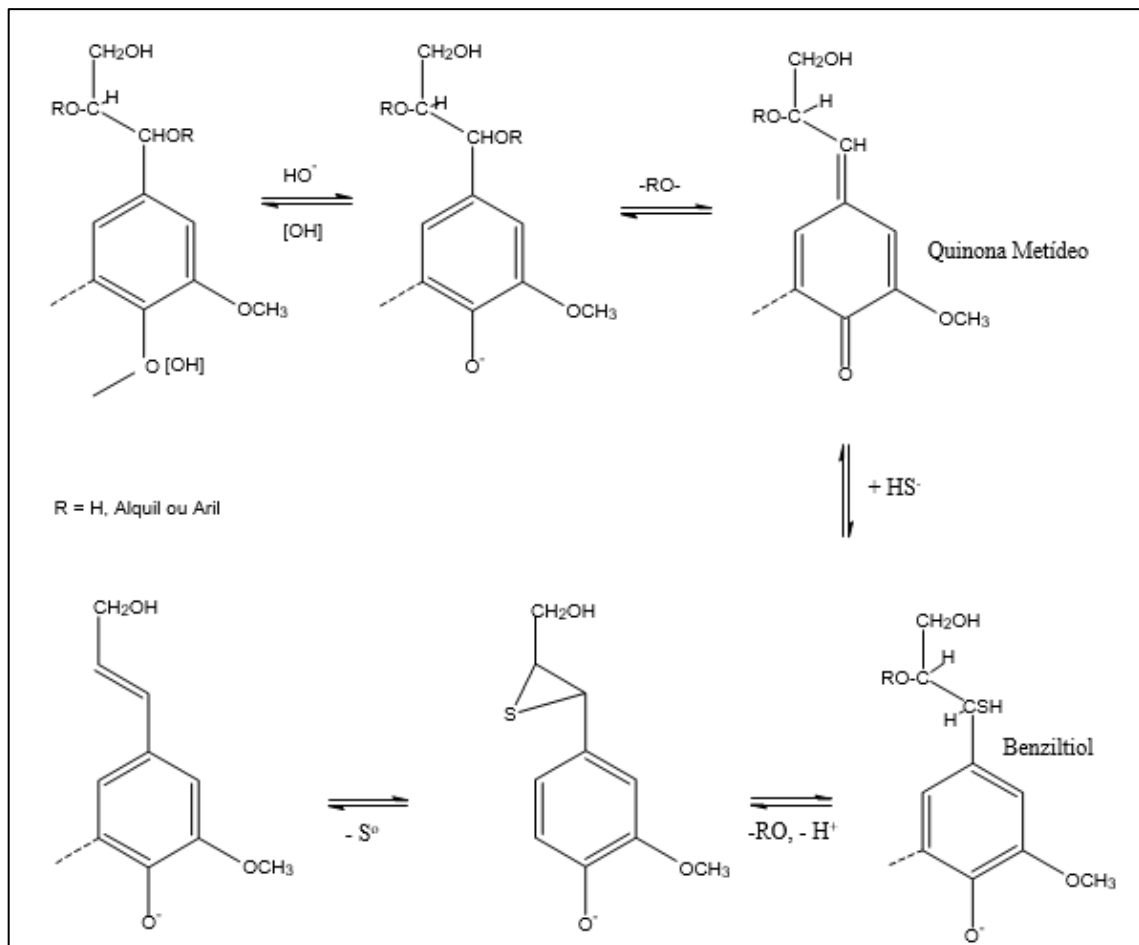


FIGURA 2.9: Esquema representativo das reações de formação da lignina *Kraft* [38].

Embora o processo *Kraft* seja o mais utilizado em todo mundo, a recuperação da lignina *Kraft* e utilização para produção de novos produtos não é amplamente praticada. Um dos motivos é que o processo se baseia na recuperação de produtos químicos e de energia que envolve a queima do licor de polpação, essenciais para o desenvolvimento econômico do processo.

A lignina *Kraft* pode ser recuperada com elevado grau de pureza devido sua baixa solubilidade em água. Os componentes, lignina e carboidratos, podem ser fracionados, pois à medida que reduzimos o pH do meio reduzimos também a ionização da molécula levando a agregação dos fragmentos de lignina.

2.4.3 - Lignina *Kraft*

A heterogeneidade da lignina é causada pela variação em sua composição, tamanho, reticulação e grupos funcionais. Essa heterogeneidade depende da espécie

de planta da qual é obtida, do processo de polpação usado para separá-la da celulose e do meio pelo qual é recuperado do licor de polpação [39].

Para LUONG et al [40], frente à realidade das indústrias de não conseguirem consumir todo o licor negro produzido, muitos estudos sobre a lignina estão sendo realizados para a sua conversão em produtos de alto valor agregado.

FOELKEL [41] caracteriza a lignina *Kraft* como um composto com alto teor de grupos fenólicos livres, que se devem a hidrólise das ligações éter presentes na lignina da madeira. Cita ainda que a massa molar ponderal média da lignina é “baixa” (1000 a 2000 g.mol⁻¹) devido à degradação que a molécula sofre durante o cozimento, e que os fragmentos resultantes da degradação possuem similaridade química. Embora haja participação marcante do enxofre na deslignificação, este contribui pouco para a estrutura da lignina *Kraft*. O processo de polpação e o método de precipitação da lignina a partir do licor negro podem influenciar a estrutura e heterogeneidade da lignina.

Em um outro estudo, FOELKEL [42] afirma que existem inúmeras possibilidades para uso da lignina extraída da madeira além da geração de energia. ALONSO et al [43] descrevem que a lignina possui um grande potencial para muitos usos industriais, como dispersantes e aditivos de concreto, produção de surfactantes, coque metalúrgico, liberação controlada de herbicidas, quelação de metais, fonte de energia na indústria de celulose e como briquetes, e na síntese de adesivos para madeira. Uma das grandes dificuldades para a utilização da lignina *Kraft* em adesivos para madeira, especificamente em adesivos fenólicos, é sua baixa reatividade com o formaldeído [44]. PIZZI e MITTAL [44] afirmam que a reação de condensação da lignina não tem sido efetiva devido ao baixo número de posições livres no anel aromático e à sua baixa reatividade. MANKAR et al. [45] relatam que o fenol possui sítios livres nas posições *orto* e *para* do anel aromático e a lignina possui diversas unidades presentes, conforme já citado anteriormente: guaiacila, siringila e p-hidroxifenila.

Segundo ABDELWAHAB e NASAR [46] os sítios ativos (C₃ e C₅) livres nos anéis aromáticos fenólicos das unidades de fenilpropano da lignina são zonas reativas importantes para a formulação de adesivos lignina-fenol-formaldeído em condições alcalinas. Apesar de a lignina *Kraft* possuir um número maior de sítios ativos que outros tipos de ligninas, e ser considerada a melhor matéria prima para a preparação de adesivos fenólicos, ainda assim não é muito reativa com o formaldeído, pois contém um núcleo moderado de C₃ e C₅ livres para reagir.

SARKANEN e LUDWING ^[32] afirmam que o conteúdo total de hidroxilas presente em ligninas *Kraft* varia de 1,20 - 1,27 grupos por unidade C₉, dos quais 56-60% são compostos fenólicos, e cerca de 0,15 grupos carbonila por unidade C₉ conjugados e não conjugados estão presentes na estrutura.

Na literatura é possível encontrar alternativas que demonstram a viabilização da utilização de adesivos à base de lignina, seja compondo com adesivos comerciais, sintetizados apenas com fenol e formol, com o intuito de aumentar o desempenho da colagem, ou até mesmo realizando modificações químicas na lignina para aumentar a sua reatividade. Estas últimas são denominadas reações de modificação, tais como a sulfonação, hidroximetilação, alocooxilação, acrilação e fenolação. São processos que preparam as ligninas para incorporação em vários tipos de resinas termofixas ^[47].

ÇETIN e OZMEN ^[48] explicam que o processo conhecido como fenolação aumenta o número de sítios ativos na lignina de modo que ela pode ser utilizada nas formulações de adesivos para madeira com resultados superiores quando comparada com a adição de lignina não modificada. Comparativamente às outras reações de modificações citadas, a fenolação é um processo simples e de rápida execução, além de apresentar relativo baixo custo, sendo a alternativa considerável para pesquisas iniciais em adesivos fenólicos modificados com lignina *Kraft*.

2.4.4 - Ligninas em resinas fenólicas.

As primeiras aplicações para esse uso da lignina foram na produção de adesivos ^[49] empregados em aglomerados de madeira e similares ^[50]. Dentre outras aplicações propostas, pode-se destacar a produção de resinas a partir da reação da lignina com formaldeído e fenol para obtenção de produtos moldados ^[51,52].

A lignina do bagaço de cana já foi utilizada na substituição parcial do fenol em resinas fenólicas, visando à obtenção de adesivos para madeira ^[53] e de espumas fenólicas ^[54]. Neste último, foi realizada a preparação do pré-polímero lignina-fenol-formaldeído através de uma hidroximetilação dos anéis aromáticos da lignina em meio básico para que se viabilizasse a formação de uma espuma com as características desejadas.

Deve-se destacar o trabalho realizado por DANIELSON e SIMONSON ^[55], no qual os resultados mostraram que foi possível substituir parcialmente o fenol pela lignina *Kraft* em resinas fenólicas projetadas para aplicação de adesivo para madeira. Neste estudo foi proposta a substituição de 50% em massa do fenol por lignina *Kraft*.

Nas condições utilizadas, vários fatores foram promissores como viscosidade da resina, validade e capacidade de colagem. A resina permitiu uma redução de 40% na adição de formaldeído, o que é benéfico do ponto de vista ambiental. Os mesmos pesquisadores também demonstraram que no ensaio industrial realizado, se confirmou que a resina 50% substituída pode ser produzida de forma semelhante à usada na produção normal de uma resina fenólica sem substituição. A resina modificada foi produzida para ser aplicada à produção sem qualquer alteração na rotina industrial normal, mas necessitou de um tempo de prensagem a quente um pouco mais longo para obter uma resistência de colagem conforme [56].

KALAMI et al. [57] verificaram que lignina teve bom desempenho como substituto do fenol em adesivos fenólicos, melhorando significativamente a porcentagem de matérias-primas renováveis e saúde do trabalhador. Este estudo é o primeiro a descrever uma formulação adesiva com 100% de lignina e que tenha resistência mecânica semelhante à formulação comercial do adesivo de fenol-resorcinol-formaldeído, quando curado nas mesmas condições. A lignina da palha do milho recuperada do pré-tratamento com ácido diluído, provou ser uma fonte adequada para esta aplicação. Estudos ainda estão em desenvolvimento por KALAMI, visando a substituição do fenol com diferentes fontes de lignina comerciais (madeiras de lei, madeiras macias e culturas anuais) e métodos de isolamento (*Kraft*, *soda*, *organosolv*, sulfito, pré-tratamento enzimático e ácido diluído).

2.4.5 - Ligninas *Kraft* em resinas fenólicas.

O alto teor de hidroxilas na lignina *Kraft* [58] se deve ao método utilizado no processo de polpação (*Kraft*). A reatividade da lignina é essencialmente influenciada pelo número de hidroxilas fenólicas. Isso se deve à ativação do anel aromático na posição *orto* e ao fato de que unidades com grupos hidroxila fenólicas livres são capazes de formar intermediários de quinona metídica, as quais são suscetíveis à reação nucleofílica no átomo do carbono benzílico. A presença de hidroxilas, portanto, tende a aumentar a reatividade da lignina em relação ao formaldeído quando a lignina é usada para a produção de resinas fenólicas.

Quando a lignina substitui parcialmente o fenol na síntese de resinas fenólicas, teremos a presença dos anéis provenientes da lignina intercalados com aqueles provenientes do fenol. Em um trabalho desenvolvido por FROLLINI et al. [59] foi identificado, por meio das análises de espectroscopia da região do infravermelho, que

a lignina reage com o formaldeído e, portanto, apresenta-se incorporada à cadeia do polimérica.

Em estudo mais recente ^[60], verificou-se que a lignina *Kraft* foi a melhor opção de todos os tipos de lignina testados (soda-antraquinona, lignossulfonato, *organosolv*, etanol) em termos de reatividade, para a produção de adesivos de madeira. Os resultados da determinação dos sítios ativos sugerem que as ligninas *Kraft* e soda-antraquinona são as melhores matérias-primas para síntese de resinas fenólicas porque têm mais sítios ativos do que outras ligninas, evidenciando que a escolha da lignina utilizada neste estudo é plausível.

Os resultados obtidos podem ser justificados pelo método utilizado no processo de polpação e à matéria-prima utilizada. Assim, o uso de sulfeto de sódio com hidróxido de sódio na polpação *Kraft*, idem as matérias-primas e o processo de polpação utilizados neste estudo, e o uso de antraquinona com hidróxido de sódio na polpação de soda-antraquinona, causam a degradação extensiva das ligações entre a lignina e os carboidratos, tornando mais fácil dissolver a lignina no licor de polpação com menos degradação e oxidação das moléculas de lignina. Por outro lado, os resultados podem ser atribuídos à maior hidrólise dos grupos metoxi e à ligação éter entre o polímero de lignina. O conteúdo de hidroxila alifática é alto para a lignina *Kraft* e moderado para as outras ligninas.

As ligninas *Kraft* e soda-antraquinona, portanto, não são extensivamente condensadas e contêm um número moderado de posições C₃ e C₅ não substituídas que podem reagir com o formaldeído. Se compararmos esses resultados com os de PIZZI et al. ^[61], veremos que essas ligninas têm os mesmos sítios reativos que no caso da lignina *Kraft* de pinho, 0,3, e mais do que a lignina de soda-antraquinona de madeira dura, 0,1. Isso provavelmente se deve ao maior conteúdo de unidades do tipo guaiacil na lignina *Kraft* de madeira macia, semelhante a lignina utilizada neste estudo, do que na lignina de soda-antraquinona de madeira dura (com mais unidades do tipo siringil) ou ao maior conteúdo de hidroxila fenólica nessas duas ligninas. Evidenciou-se também que a lignina do bagaço da cana contém um número maior de sítios ativados, 0,7 do que outras ligninas ^[61].

O estudo ^[60] conclui que as características químicas das ligninas que podem ser consideradas para reação de polimerização em adesivos fenólicos de madeira são as seguintes: grupos hidroxila fenólicas, grupos hidroxila alifáticas, estruturas que podem formar intermediários de quinona metídica, posições C₃ ou C₅ não substituídas em

unidades C_9 e massa molar ponderal média “baixa”, estando de acordo com os resultados obtidos neste estudo.

Em outros trabalhos verificou-se que foi realizada uma preparação do biopolímero para aumentar-se a reatividade em relação as reações de condensação. CARVALLHO et al. [54] realizaram a hidroximetilação da lignina em meio básico e KHAN [62] a fenolação da lignina *Kraft*. A hidroximetilação foi testada neste estudo, porém como houve o aumento de uma etapa no processo de fabricação da resina, encarecendo o custo de produção, este procedimento foi descartado.

ABDELWAHAB e NASSAR [46] estudaram as condições ótimas de reação de síntese de lignina-fenol-formaldeído utilizando lignina *Kraft* comercial, e verificaram que as melhores condições para a síntese são temperatura de 80 °C e tempo de reação de 4 horas, em uma razão molar próxima a utilizada neste estudo. Os mesmos ilustraram esquematicamente a reação da lignina com o fenol-formaldeído, conforme a Figura 2.10.

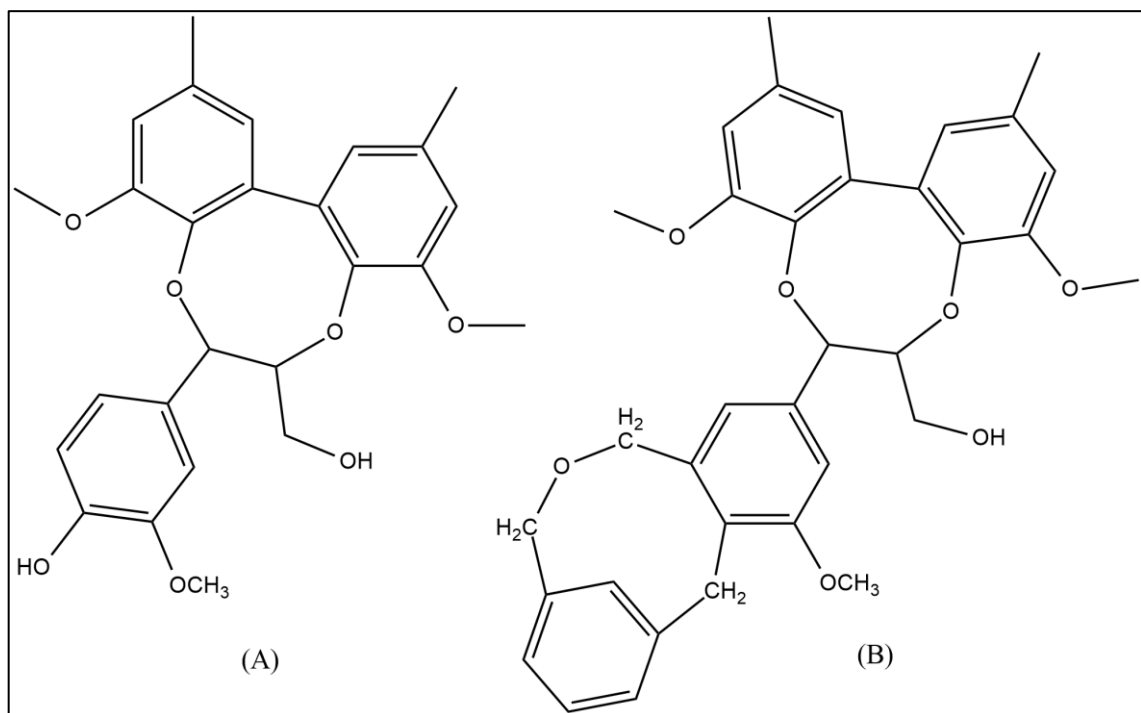


FIGURA 2.10: Esquema representativo de uma unidade guaiacila da lignina (A) e o polímero lignina-fenol-formaldeído após sua síntese, ligada através de uma ligação éter e outra ponte metilênica – adaptado de ABDELWAHAB e NASSAR [46].

2.5 - Resinas fenólicas do tipo Resol

Conforme mencionado anteriormente, os produtos químicos de uso industrial, apresentaram vendas totais de U\$ 52,6 bilhões em 2016, sendo que as resinas

termofixas corresponderam a U\$ 510,5 milhões. A empresa SI Group Crios havia capacidade instalada de 111.000 toneladas para produção de fenólicas no ano de 2016, valor que representava 26% da capacidade total da indústria nacional ^[17].

As resinas fenólicas são polímeros termorrígidos considerados como os primeiros materiais poliméricos totalmente sintéticos, tendo sido patenteadas pela primeira vez em 1899 por Arthur Smith ^[63]. Desde então, essas resinas têm sido usadas em diversas aplicações tais como: adesivos para madeira, recobrimento de superfícies, matrizes na fabricação de compósitos, para a indústria aeroespacial, automobilística e naval (manufatura de componentes mecânicos e estruturais, equipamentos elétricos), espuma para isolamento térmico e acústico, refratários (moldados ou não), impregnação de feltros fenólicos e fibras de vidro, abrasivos, fundição, borracha, laminados entre outras. As resinas fenólicas, também conhecidas como resina fenol-formaldeído, possuem excelente estabilidade térmica sendo resistentes a chamas e a altas temperaturas (cerca de 300 °C) ^[64], provocando pouca fumaça e baixa emissão de gases tóxicos quando comparadas com outras resinas termorrígidas tais como poliésteres e epóxis. Características fundamentais em ambientes onde a segurança contra o fogo é de suma importância.

Outros aldeídos e polímeros fenólicos foram desenvolvidos, porém não tiveram a mesma importância técnico-comercial que o fenol e o formaldeído. Dos aldeídos, o acetaldeído e o glicoxal foram utilizados e dentre os fenóis, os cresóis, os xilenóis e os resorcinóis. É também significativo o fato de o fenol-formaldeído ser o primeiro polímero verdadeiramente sintético feito pelo homem, sendo produzido a partir de reagentes de baixa massa molar. Anteriormente, os únicos polímeros disponíveis eram os obtidos a partir de fontes naturais.

As resinas fenol-formaldeído são produzidas, como o próprio nome indica, a partir de uma mistura de fenol e formaldeído, em presença de catalisador, que pode ser alcalino ou ácido.

Se as resinas são preparadas com um excesso de formaldeído em presença de um catalisador alcalino, elas serão semelhantes ao álcool fenólico. Nas extremidades, pode haver a presença ou não do metilol como grupo terminal, assim tais resinas são chamadas de resóis ou *resoles*, em inglês. Posteriormente esses fenóis com grupos metilóis na estrutura podem reagir entre si através de reações de substituição nucleofílica (reações de condensação), formando o polímero fenólico desejado, conforme Figura 2.11.

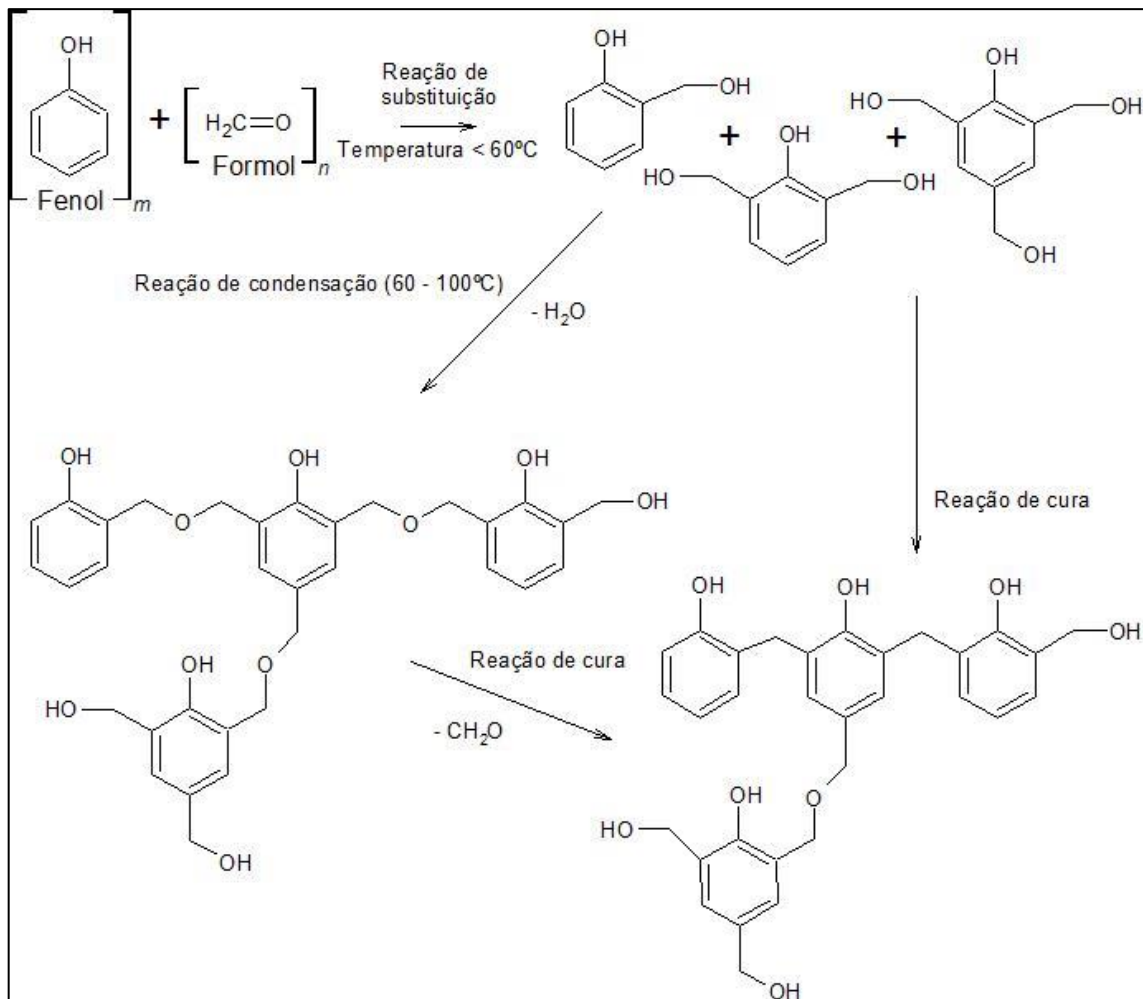


FIGURA 2.11: Esquema representativo das reações envolvidas no processo de fabricação e cura de uma resina fenólica do tipo resol – adaptado de PILATO [64].

Por resfriamento, a reação da resina pode ser convenientemente estancada, ou pelo menos, efetivamente retardada, em qualquer parte entre a adição de formaldeído e o final do processo de cura. Para efetuar a cura desta resina, a temperatura pode ser aumentada ou um catalisador ácido adicionado ao processo. Este tipo de resina é também chamada de resina de um estágio. A maioria das resinas de um estágio emprega formaldeído como aldeído, ainda que outros aldeídos possam ser usados. O formaldeído é preferível pela alta reatividade e liberdade de lados de reação, pois é o aldeído de menor massa molar.

Pelo domínio do processo de fabricação, nota-se que o tipo e concentração do catalisador empregado, razão molar dos reagentes utilizados, tempo e temperatura de condensação na produção das resinas fenólicas determinam a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas das resinas fenólicas.

Devido ao fenol ser trifuncional e o formaldeído ser bifuncional, é usada uma razão molar de 0,5 a 1,0 de formaldeído em relação ao fenol, quando catalisador ácido é utilizado, para a produção das resinas tipo novolaca. Razões molares entre 1,0 e 3,5 de formaldeído em relação ao fenol são empregados na produção de resóis. Estes polímeros não necessitam de catalisador e podem avançar na polimerização indefinidamente, mesmo mantidos à temperatura ambiente, devendo-se então tomar o cuidado para se evitar uma prematura polimerização. Uma medida para se aumentar a vida útil desse tipo de resina fenólica é armazená-las em câmara-frias.

Em outro processo, se a resina fenólica é produzida com catalisador ácido e menos de um mol de formaldeído por mol de fenol, ela será semelhante a um dihidroxidifenilmetano em estrutura, com as cadeias finalizadas em fenol. As massas molares das resóis são normalmente menores que os de novolacas e o seu avanço continua em temperatura ambiente.

2.6 - Planejamento fatorial

2.6.1 - Conceitos

Os estudos relacionados ao planejamento de experimentos iniciaram-se com Ronald A. Fisher, que durante alguns anos foi responsável pela estatística e análise de dados na Estação Agrícola Experimental em Londres, Inglaterra. Fisher foi quem desenvolveu e usou pela primeira vez a técnica de ANOVA (*Analysis of variance*) como ferramenta primária para a análise estatística do projeto experimental. Outros autores que contribuíram de maneira significativa para a evolução das técnicas sobre o projeto de experimentos foram Yates, Box, Bose, Kempthorne e Cochran ^[65].

Segundo MONTGOMERY ^[65], as técnicas de planejamento e análise de experimentos são utilizadas basicamente para melhorar as características de qualidade dos produtos ou processos de fabricação, reduzir o número de testes e otimizar o uso de recursos da empresa (material, tempo dos funcionários, disponibilidade de equipamentos, etc.). BUTTON ^[66], descreve que esse objetivo geral pode ser dividido em outros objetivos secundários:

- Identificar as variáveis (fatores de controle) do processo que mais influem nos parâmetros de resposta de interesse;
- Atribuir valores às variáveis influentes do processo de modo que a variabilidade da resposta de interesse seja mínima ou que o valor do resultado (parâmetro de qualidade) seja próximo do valor nominal;

➤ Atribuir valores às variáveis influentes do processo de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido.

Quando se torna importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores de controle e, cada um deles com dois ou mais níveis de regulagens, JURAN et al. [67] e MONTGOMERY [65] recomendam o uso de técnicas clássicas de planejamento, como por exemplo: técnica de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais.

A seguir apresenta-se alguns conceitos e termos fundamentais para a aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos [65,67,68], os quais podem ser descritos como:

➤ **Variáveis de resposta:** são as variáveis dependentes que sofrem algum efeito nos testes, quando estímulos são introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos de fabricação. Nos experimentos, podem existir uma ou mais variáveis de resposta (y) que são importantes de se avaliar.

➤ **Fatores de Controle:** estes são os fatores alterados deliberadamente no experimento. O objetivo principal de introduzir estímulos nos fatores de controle é avaliar o efeito produzido nas variáveis de resposta e, com isso pode-se determinar os principais fatores do processo. JURAN et al. [67] dividem os fatores de controle em quantitativos (temperatura, tempo, etc.) e qualitativos (diferentes máquinas, operadores, etc.).

➤ **Níveis dos fatores:** são as condições de operação dos fatores de controle investigados nos experimentos. Os níveis são identificados por nível baixo (-1) e nível alto (+1).

➤ **Efeito principal:** é a diferença média observada na resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

➤ **Efeito de interação:** é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator.

➤ **Matriz de experimentos:** é o plano formal construído para conduzir os experimentos. Nesta matriz são incluídos os fatores de controle, os níveis e tratamentos do experimento.

➤ **Aleatorização:** é o processo de definir a ordem dos tratamentos da matriz experimental, através de sorteios ou por limitações específicas dos testes. Este conceito também se refere ao processo de alocação do material e equipamento às diferentes condições de experimentação.

➤ **Repetição:** é o processo de repetir cada uma das combinações da matriz experimental sob as mesmas condições de experimentação. Segundo MONTGOMERY [65], este conceito permite encontrar uma estimativa do erro experimental, que é utilizado para determinar se as diferenças observadas entre os dados são estatisticamente significativas.

O modelo estatístico do planejamento fatorial é dado pela Equação 1.2:

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \text{EQUAÇÃO 1.2}$$

Onde:

μ é a média dos resultados,

τ_i é o efeito principal do fator A, β_j é o efeito principal do fator B,

$(\tau\beta)_{ij}$ é o efeito da interação dos fatores A e B;

ε_{ijk} é o erro experimental.

Um dos métodos que pode ser utilizado para determinar os coeficientes da Equação 1.2 é a análise de variância (ANOVA), que também pode ser utilizada para verificar se esses efeitos são significativos nas repostas.

2.6.2 - Planejamento fatorial 2^k

Segundo JURAN et al. [67], um experimento fatorial com k fatores, cada um deles com dois níveis, é denominado de experimento fatorial 2^k . O processo experimental dessa técnica consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental, para em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e assim, poder identificar as melhores condições experimentais do produto ou processo de fabricação.

As principais vantagens da técnica fatorial 2^k é que através da análise dos experimentos pode-se indicar as principais tendências e determinar uma direção promissora para as experimentações subsequentes e quantificar o erro experimental [65,68].

A análise de variância dos efeitos do experimento fatorial 2^k tem por princípio básico utilizar os conceitos matemáticos de estatística e as informações obtidas dos experimentos realizados com os produtos ou os processos de fabricação. Seguem os principais conceitos e pontos:

➤ **Formulação das hipóteses:** ao realizar um experimento industrial a equipe deve partir de duas hipóteses sobre determinado(s) parâmetro(s). A primeira é a hipótese nula (H_0). Essa hipótese parte do princípio que não existe nenhuma diferença significativa entre os fatores analisados de uma população e será sempre a hipótese testada no experimento. A segunda é a hipótese alternativa (H_1) e parte do princípio que será verdadeira caso a hipótese nula seja considerada falsa.

➤ **Determinar o valor crítico da estatística de teste:** ao desenvolver as hipóteses dos experimentos industriais é necessário que seja calculada uma estatística específica, com base em um determinado resultado da amostra. Tais valores podem ser determinados com o auxílio de softwares estatísticos.

➤ **Nível de significância:** A probabilidade de se cometer o erro tipo I é identificada como o nível de significância (α) do teste estatístico. Geralmente, o pesquisador pode controlar a probabilidade do erro tipo I decidindo o nível de risco α que estão dispostos a tolerar, em termos de rejeitar a hipótese nula quando ela for verdadeira. Uma vez selecionado o valor de α é possível determinar o tamanho da região de rejeição da hipótese nula do experimento. Com isso, os valores críticos que dividem as regiões de rejeição e não-rejeição podem ser determinados, para a estatística F. Os valores críticos dessa ferramenta são apresentados por MONTGOMERY [65], LEVINE et al. [69] e DEVOR et al. [70].

➤ **O coeficiente de confiança:** O complemento da probabilidade de um erro tipo I é denominado de coeficiente de confiança, que é identificado como $(1 - \alpha)$. Quando este termo é multiplicado por 100% passa a simbolizar o nível de confiança do experimento. Com essa estimativa é possível afirmar se a média aritmética da população está contida dentro de um intervalo. MONTGOMERY [65], destaca que com esse procedimento se garante um valor pequeno para a probabilidade do erro tipo II.

A análise de variância é utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos. O objetivo dessa técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema. O modelo matemático que define a variação da resposta em função dos fatores de controle é dado pela Equação 1.2 e com a análise de variância procura-se identificar se alguns dos coeficientes desse modelo são reflexos do erro experimental ou se realmente são efeitos significativos.

Os resultados da ANOVA são geralmente apresentados em um quadro ou tabela, conforme Tabela 1.1. Os resultados representam a análise do experimento fatorial com dois fatores, cada um deles com dois níveis. As colunas nesse quadro incluem os parâmetros, as somas quadráticas (SQ), os graus de liberdade (GL), o qual é a propriedade pela qual qualquer das $(n - 1)$ observações de uma amostra completamente determinam a outra observação, as medias quadráticas (MQ) e a estatística do teste F_0 .

TABELA 2.1: Exemplo das somas quadráticas da tabela ANOVA.

ANOVA				
Parâmetro	Soma Quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	Teste F_0
Regressão, SQR	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p-1$	$\frac{SQR}{p-1}$	$\frac{\frac{SQR}{p-1}}{\frac{SQres}{n-p}}$
Resíduo, SQres	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2$	$n-p$	$\frac{SQres}{n-p}$	
Total, SQT	$\sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n-1$	$\frac{SQT}{n-1}$	
Erro puro, SQep	$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_j)^2$	$n-m$	$\frac{SQep}{n-m}$	$\frac{\frac{SQep}{n-m}}{\frac{SQfaj}{m-p}}$
Falta de Ajuste, SQfaj	$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m-p$	$\frac{SQfaj}{m-p}$	
Varição explicada (R^2)	$\frac{SQR}{SQT}$	R	$\sqrt{\frac{SQR}{SQT}}$	

Onde:

p = número de coeficientes,

n = número de experimentos,

m = número de experimentos independentes,

\hat{y}_i = resposta prevista,

\bar{y} = média das respostas experimentais.

O método de análise de variância apresentado anteriormente refere-se ao caso de um planejamento fatorial, com dois fatores, cada um deles com dois níveis (2^2).

Segundo VIEIRA [71], a interpretação dos resultados do quadro de ANOVA se apresenta em duas categorias, conforme segue:

- Os parâmetros que possuam razão F_0 maior que a estatística F crítica, são os fatores que exercem influência sobre o valor da média de resultados. A estatística F , que segue uma distribuição com v_1 (numerador) e v_2 (denominador) graus de liberdade, para um dado nível de significância α , são retiradas das tabelas apresentadas por vários autores [65,69,70].
- Os fatores que possuam razão F_0 menor que a F crítica não causam efeitos significativos sobre a média, portanto, a hipótese nula é verdadeira.

2.6.3 - Metodologia de superfície de resposta

Segundo TAY e BUTLER [72] e MYERS et al. [73], a metodologia de superfície de resposta, é um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usadas na modelagem matemática de respostas. Esse método foi desenvolvido por George Box, da Universidade de Princeton, Estados Unidos, com a colaboração de outros autores, na década de 1950. O estudo foi motivado porque os pesquisadores sentiram a necessidade de utilizar um procedimento para determinar as condições ótimas (ou níveis ótimos) dos fatores de controle que interferem na resposta de um sistema [73].

Na maioria dos estudos publicados observa-se que os projetos experimentais desenvolvidos com o método envolvem a modelagem matemática de apenas uma resposta (*single-response analysis*) [74]. Porém, é importante ressaltar que a metodologia de superfície de resposta é um procedimento que pode ser aplicado na modelagem de problemas em que são observadas várias características de qualidade. Esse método também é conhecido como otimização de várias respostas (*multiple-response experimental design*) [75,76]. Destaca-se que um fator importante que facilita o uso da metodologia de superfície de resposta com várias respostas é o avanço tecnológico dos softwares estatísticos. Com essa evolução também foi possível reduzir os erros nas análises estatísticas dos problemas estudados [72].

3 - Justificativa

O emprego de uma matéria prima obtida a partir da biomassa para substituição do fenol em resinas fenólicas poderá reduzir a dependência da indústria neste

produto, aumentar o valor agregado da lignina, desenvolver um produto mais sustentável e sintetizar um produto com propriedades iguais ou superiores aqueles produzidos com fenol.

4 - Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar resinas fenólicas, do tipo resol, utilizadas como adesivos na indústria moveleira, em que o fenol foi parcialmente substituído por lignina, proveniente de eucaliptos reflorestados, extraída através do processo *Kraft*.

Os objetivos específicos deste estudo foram:

- Caracterizar a lignina proveniente da indústria de papel e celulose, extraída do licor negro a partir do processo *Kraft*;
- Determinar, através de ferramentas quimiométricas, quais as melhores condições de porcentagem de substituição mássica de fenol por lignina, e o tempo de condensação entre lignina, fenol e formaldeído, das resinas lignina-fenol-formaldeído.
- Sintetizar e caracterizar o adesivo fenólico sem substituição de lignina por fenol (padrão) e os adesivos lignina-fenol-formaldeído produzidos a partir da lignina *Kraft*;
- Avaliar o comportamento térmico das resinas sintetizadas;
- Avaliar a capacidade adesiva dos adesivos sintetizados.

5 - Metodologia

Este projeto de mestrado foi delineado para ser desenvolvido em três etapas. Inicialmente, **Etapa α** , a lignina *Kraft* foi caracterizada. Na **Etapa β** , utilizando-se de ferramentas quimiométricas para o planejamento, resinas fenólicas foram sintetizadas e caracterizadas. Por fim, na **Etapa γ** , os desempenhos dos adesivos sintetizados foram avaliados. Algumas informações neste item foram omitidas, pois são de domínio da empresa SI Group.

5.1 - Etapa α : Caracterização da Lignina *Kraft*

A lignina utilizada foi fornecida por uma empresa nacional de grande porte na forma de pó marrom e foi devidamente caracterizado físico-quimicamente. Trata-se

de um biopolímero aromático, não cristalino, de origem renovável obtido a partir da madeira de eucalipto de reflorestamento.

5.1.1 - Umidade

Realizou-se o teste de umidade do material recebido uma vez que caso este parâmetro estivesse com teores muito elevados poderia interferir na velocidade das reações, além de outras propriedades de interesse, tais como térmicas, mecânicas, dentre outras. O teste consistiu em manter o material em pó (conforme recebimento) por 3 horas, em estufa, à $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e calculou-se a variação de massa.

5.1.2 - Concentração de inorgânicos (Cinzas)

A determinação do teor de cinzas contido no material é importante, pois um alto valor pode alterar as propriedades de interesse, tais como, térmicas e mecânicas do produto acabado, uma vez que o polímero padrão não contém inorgânicos em sua composição. As cinzas têm como origem os sais inorgânicos das plantas e eventuais substâncias que se incorporem ao mesmo (terra, poeira, etc.), durante o percurso que passa os eucaliptos, ou seja, da plantação até o processo *Kraft*.

O procedimento consistiu em manter a lignina em pó por 3 horas, em mufla, à $900\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pesou-se o resíduo (porcentagem de inorgânicos).

5.1.3 - pH em solução aquosa (10%)

O pH inicial da reação é um dos parâmetros que determina a velocidade das reações de condensação. Para medir o pH em solução aquosa (10%), pesou-se água destilada e lignina numa proporção 90:10, agitou-se por 10 minutos, com auxílio de um agitador magnético, e checkou-se o resultado, através de um pHmetro à $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.1.4 - Massa molar ponderal média

A determinação da massa molar ponderal média do precursor é importante no sentido de correlacionar a massa molar com a reatividade da reação. A determinação foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC), empregando-se um equipamento da marca *Agilent*, modelo *Infinity 1260 LC System*. Foi empregado

detector de UV à 254 nm, com solvente THF e fluxo de 1,0 mL/min na temperatura de 40 °C.

5.2 - Etapa β : Síntese das Resinas do tipo Resol e Caracterização

Os testes de substituição do fenol por lignina *Kraft*, foram realizados nas resinas fenólicas do tipo resol e para tais sínteses foram utilizados balões reacionais. Foi respeitada a razão molar, tipo e concentração do catalisador do produto de linha para se obter produtos com as mesmas ou o mais próximo possível das especificações do produto padrão e com as propriedades e desempenho já conhecidas.

Como a resina padrão possui 2 etapas de condensação com suas respectivas temperaturas, o sistema continha 5 variáveis, sendo elas:

T1(°C): temperatura da primeira etapa de condensação da resina padrão, em graus Celsius.

T2(°C): temperatura da segunda etapa de condensação da resina padrão, em graus Celsius.

t1(min): tempo da primeira etapa de condensação da resina padrão, em minutos.

t2(min): tempo da segunda etapa de condensação da resina padrão, em minutos.

Sub(%): porcentagem de substituição de fenol por lignina.

5.2.1 - Planejamento fatorial

Neste trabalho foi empregado o planejamento fatorial completo para a otimização e o estudo das condições experimentais ideais visando a produção de resinas fenólicas. Desta forma, foram identificadas condições que proporcionassem maior porcentagem de substituição mássica de fenol por lignina *Kraft* e que o desempenho fosse igual ou superior do produto padrão, sem substituição.

5.2.2 - Caracterização das Resinas

Todas as resinas, modificadas ou não (padrão), foram sintetizadas em laboratório. As amostras foram caracterizadas e os resultados obtidos foram comparados entre si.

5.2.2.1 - Viscosidade

A viscosidade é a propriedade relacionada com o escoamento de um fluido e pode ser definida como a resistência ao fluxo livre entre as camadas de uma matéria, ou ainda, a grandeza que caracteriza a existência de atrito entre as moléculas de um fluido e que se manifesta através do escoamento [77].

A viscosidade foi medida através de um viscosímetro *Brookfield* em escala centipoise (1 centipoise = 1 mPa.s) à 25 °C ± 1 °C.

5.2.2.2 - Teor de sólidos

O teor de sólidos é a quantidade de sólidos resinosos contidos nas resinas, as quais são formadas por componentes sólidos e líquidos constituídos de solventes orgânicos. Após a evaporação dos componentes líquidos ocorre a polimerização da resina, formando a linha de cola, que é responsável pela ligação entre os substratos e transferência de tensões geradas no sistema. Como a linha de cola é, essencialmente, formada pelos sólidos presentes na resina, esta propriedade é de grande importância na colagem de madeiras, pois é através dela que se sabe quanto de polímero efetivamente teremos na formulação.

O teor de sólidos foi calculado após manter uma amostra previamente pesada em cápsula de alumínio, em estufa à 105 °C ± 2 °C por 3 horas sendo a variação de massa calculada posteriormente

5.2.2.3 - Tempo de gelatinização (*gel time*)

Essa propriedade indica a reatividade do adesivo, pois, quanto menos tempo para chegar à fase de gel, mais reativo será o adesivo, e menor poderá ser o tempo de prensagem.

O *gel time* foi medido por meio de uma análise visual. Mergulhou-se um tubo de ensaio contendo a resina em um banho de glicerina à 121 °C ± 0,5 °C e acionou-se o cronômetro. Com o auxílio de um bastão de ferro, verificou-se o aumento da viscosidade e por fim, a formação do gel foi verificada visualmente, calculando-se o tempo gasto deste processo de gelatinização.

5.2.2.4 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os ensaios DSC foram realizados para as 3 amostras finais estudadas: Exp. padrão, Exp. Melhor condição e Exp. Indústria. As quais serão discutidas no item 6.2.1. O intuito foi verificar qual foi a influência da lignina na reticulação dos compostos fenólicos finais. O DSC foi analisado na faixa de temperatura de 20 a 350 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. N₂

5.3 - ETAPA γ : Avaliação do desempenho dos adesivos

5.3.1 - Resistência mecânica de juntas coladas

Para se realizar o ensaio de tração, 20 corpos de provas (10 capa e 10 miolo – conforme norma europeia EN-314-1:2004) foram confeccionados em uma prensa à 145 °C \pm 5 °C. Os corpos de prova foram deixados por 1 minuto para cada milímetro de espessura do corpo de prova (Exemplo: se o corpo de prova tivesse 10 mm de espessura, ficaria na prensa por 10 minutos) sob pressão de 8 a 12 Kgf/cm². Efetuou-se a determinação do comportamento da colagem por meio de ensaio de cisalhamento através de uma máquina universal de teste universal E.M.I.C.

Na Figura 5.1, podemos verificar a diferença nos cortes dos corpos de prova entre capa e miolo.

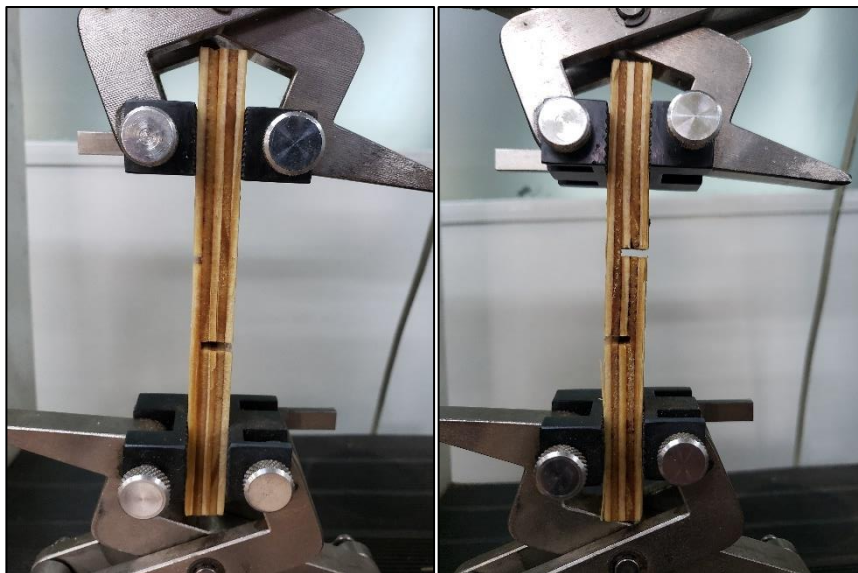


FIGURA 5.1: Foto demonstrando a diferença entre as medidas nos cortes dos corpos de prova da capa, à esquerda, e miolo, à direita.

Conforme norma europeia EN-314-2:2002, os resultados devem satisfazer 2 critérios: a tensão máxima de cisalhamento e a média de ruptura aparente na madeira, conforme ilustrado na Tabela 5.1.

TABELA 5.1: Requisitos de colagem conforme norma EN-314-2:2002.

Tensão média de cisalhamento = T (MPa)	Média de ruptura coesiva aparente na madeira (%)
$T < 0,2$	Não aplicável
$0,2 \leq T < 0,4$	≥ 80
$0,4 \leq T < 0,6$	≥ 60
$0,6 \leq T < 1,0$	≥ 40
$1 \leq T$	Sem necessidade de requerimento

A tensão de cisalhamento foi medida com o auxílio da E.M.I.C, já a ruptura aparente (desfibramento) foi medida através de uma avaliação visual, com o auxílio de uma técnica que facilitou a medição.

Com o auxílio de uma caneta, dividiu-se a área de avaliação em 4 quadrantes e avaliou-se cada quadrante separadamente. O resultado de cada quadrante poderia variar entre 0% a 25%, sendo que 0% simboliza um resultado ruim pois não houve capacidade adesiva da resina e 25% um resultado bom, pois representa um grande desempenho da amostra testada. Após a avaliação de cada quadrante, somou-se os resultados dos quadrantes e seguiu-se os critérios estabelecidos pela norma EN-314-2:2002.

6 - Resultados e discussão

Algumas informações do capítulo a seguir foram omitidas, pois são de domínio da empresa SI Group.

6.1 - Etapa α : Caracterização da Lignina *Kraft*

A lignina apresentou caráter ácido com o pH variando de 3,0 a 5,0, umidade de no máximo 5,0% e porcentagem de inorgânicos abaixo de 5,0%. A massa molar ponderal média ficou entre 1500 a 2500 g.mol⁻¹. Os resultados obtidos condizem com o processo de polpação *Kraft* que a lignina foi submetida e com valores encontrados na literatura [38,41].

Durante o processo de triagem, o qual será melhor detalhado no item 6.2.1, verificou-se que a lignina utilizada apresentou um alta reatividade com o formol, uma vez que quanto mais se substituiu a lignina *Kraft* por fenol, maior foi sua reatividade perante as reações de condensação. Portanto, os valores encontrados de pH, umidade, teor de inorgânicos e massa molar ponderal média estão alinhados com objetivo deste estudo, isto é, substituição parcial do fenol por lignina *Kraft* na síntese de resinas fenólicas.

6.2 - Etapa β : Síntese e caracterização das resinas fenólicas

Neste trabalho foram estudadas a síntese de resinas fenólicas do tipo resol, as quais foram catalisadas em meio básico pelo mesmo tipo e concentração de catalisador da resina padrão. Na síntese da amostra padrão, utilizou-se de fenol, formol e um catalisador básico. Para a síntese das resinas modificadas, as mesmas matérias-primas foram utilizadas, porém substituiu-se parcialmente o fenol por lignina (porcentagem mássica), cuja variável foi denominada como **Sub(%)**, ou seja, a porcentagem de substituição de fenol por lignina.

Tanto para a resina padrão como para as resinas modificadas, o processo de polimerização ocorreu em duas etapas, denominadas nesse trabalho de primeira e segunda etapas de condensação. Para ambas as etapas a determinação do final da polimerização foi medido através do aumento da viscosidade e cessado por resfriamento. As variáveis presentes nessas etapas foram definidas como:

T1(°C): temperatura da primeira etapa de condensação da resina padrão;

T2(°C): temperatura da segunda etapa de condensação da resina padrão;

t1(min): tempo da primeira etapa de condensação da resina padrão;

t2(min): tempo da segunda etapa de condensação da resina padrão.

As condições experimentais utilizadas nas sínteses das resinas deste trabalho, como temperatura, razão molar e tempo de condensação foram muito próximas das condições encontradas e definidas como “ótimas” em trabalho realizado por ABDELWAHAB e NASSAR ^[46], no qual avaliou-se o desempenho dos adesivos em diferentes intervalos das variáveis citadas.

6.2.1 - Planejamento fatorial

As variáveis empregadas durante a síntese das resinas fenólicas foram tempo e temperatura de condensação, além da porcentagem de substituição de fenol por lignina. Portanto, foi empregado o planejamento fatorial para se determinar quais seriam as variáveis mais relevantes e de maior influência para este sistema.

Foi realizado previamente um estudo de triagem com 6 experimentos, os quais foram caracterizados em 8 análises, das quais 5 não puderam ser publicadas. As 3 que não foram omitidas são viscosidade, sólidos e *gel time* (itens 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3).

Após a triagem foi possível verificar que valores entre 25 a 100% de substituição mássica de lignina por fenol eram porcentagens inviáveis para o sistema, pois durante o processo de fabricação das resinas, no intervalo de substituição mencionado, notou-se que viscosidade *Brookfield* à 25 °C (item 4.2.2.1), característica de monitoramento durante o processo, aumentou de maneira abrupta durante a síntese das resinas, sendo inviável conseguir encontrar o tempo exato para se interromper a condensação através de resfriamento. Foi observado que quanto maior a porcentagem de substituição, mais rápido a viscosidade final desejada era atingida (especificação de processo omitida por ser de domínio da SI Group).

Os resultados de triagem condizem com trabalho realizado por GHORBANI et al. [78], onde 4 tipos de lignina foram utilizadas e à medida que se aumentava a porcentagem de substituição de fenol por lignina, a viscosidade durante a síntese dos adesivos fenólicos básicos aumenta exponencialmente, indicando um aumento na taxa de polimerização.

Através da triagem, foram identificadas cinco variáveis no sistema, sendo que três delas apresentavam uma menor importância sobre as respostas desejadas. Portanto, foram fixadas, e duas delas eram dependentes do processo e possuíam efeitos importantes sobre as respostas desejáveis.

As variáveis fixas (parâmetros), empregadas no estudo foram:

T1(°C): temperatura da primeira etapa de condensação da resina padrão;

T2(°C): temperatura da segunda etapa de condensação da resina padrão;

t1(min): tempo da primeira etapa de condensação da resina padrão.

As variáveis dependentes do processo e que foram modificadas nas sínteses foram:

t2(min): tempo da segunda etapa de condensação da resina padrão;

Sub(%): porcentagem de substituição de fenol por lignina.

Com as duas variáveis de maior efeito definidas, foram verificados quais eram os níveis mais indicados e experimentalmente viáveis para cada uma delas:

t2(min): menor e maior tempo de condensação (níveis baixo e alto, respectivamente);

Sub (%): menor e maior porcentagem de substituição de fenol por lignina (níveis baixo e alto, respectivamente).

As respostas desejadas do sistema (objetivos) eram que as análises (itens 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3, além das cinco que não puderem ser publicadas) das resinas sintetizadas dentro das condições apresentadas na Tabela 6.1, ficassem dentro do especificado. Essas características estão relacionadas com o desempenho do produto acabado. A Tabela 6.1 apresenta os níveis e as variáveis empregadas no experimento.

TABELA 6.1: Variáveis (t2 e Sub) e seus dois níveis (alto e baixo) empregadas no experimento.

Variáveis estudadas	Níveis	
	Baixo	Alto
t2 (min)	55	150
Sub (%)	5	20

Com as variáveis mais significativas (t2 e Sub), tanto do ponto de vista estatístico como químico, definidas, realizou-se um refinamento das mesmas e um modelo empírico foi proposto de modo que se relacionasse as variáveis estudadas com as respostas desejadas.

O modelo de regressão utilizado baseou-se no planejamento de composto central (Figura 6.1).

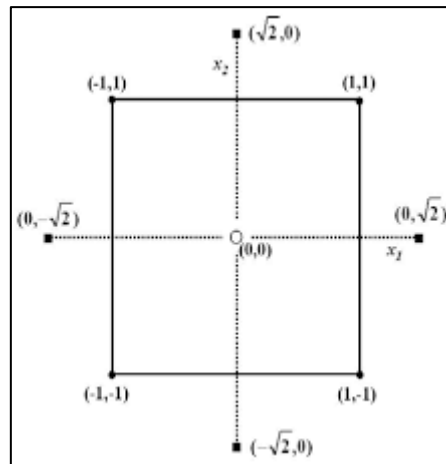


FIGURA 6.1: Representação gráfica do planejamento do composto central.

Portanto, as variáveis foram testadas em cinco níveis diferentes, que variaram de $-\sqrt{2}$ a $\sqrt{2}$. Conforme observado na Tabela 5.2, os experimentos de 1 a 4 estão relacionados com o planejamento fatorial 2^2 (duas variáveis em 2 níveis), experimentos de 5 a 8 representam os pontos axiais ou estrela e os experimentos 9 a 11 são três réplicas no ponto central, desta forma, viabiliza o estabelecimento de um modelo empírico e a geração de uma superfície de resposta, que permite estabelecer as melhores condições de trabalho.

TABELA 6.2: Condições experimentais do planejamento fatorial composto central realizado, além das respostas obtidas.

Exp.	t2 Normalizado	%Sub Normalizado	t2 Real	%Sub Real	Desejabilidade global
1	-1	-1	68,91	7,20	5,5
2	1	-1	136,09	7,20	6,5
3	-1	1	68,91	17,80	6,5
4	1	1	136,09	17,80	4,5
5	$-\sqrt{2}$	0	55,00	12,50	6,0
6	$\sqrt{2}$	0	150,00	12,50	3,0
7	0	$-\sqrt{2}$	102,50	5,00	5,0
8	0	$\sqrt{2}$	102,50	20,00	3,0
9	0	0	102,50	12,50	6,5
10	0	0	102,50	12,50	7,0
11	0	0	102,50	12,50	7,0

As respostas monitoradas (análises) foram convertidas para funções de desabilidade com valores de 0 (resposta indesejável) a 1 (resposta desejável) e foram agrupadas em apenas uma única resposta (desejabilidade global), efetuando-se a proposição de um modelo único. A máxima resposta (desejabilidade global) que poderia ser encontrada para os experimentos era de 8 pontos (número de análises avaliadas).

Levando em consideração que a SI Group possui adesivos fenólicos já homologados em clientes que fabricam painéis compensando e, portanto, tem um conhecimento prévio da aplicação e utilização do produto, as seguintes ressalvas em relação as especificações da resina estudada foram consideradas:

- Resposta da análise da viscosidade: houve a consideração de 0,5 ponto caso a variação fosse de ± 200 cP da especificação do produto atual;
- Resposta da análise de sólidos: houve a consideração de 0,5 ponto caso a variação fosse de 4% acima do limite superior da especificação do produto atual;

➤ Resposta da análise de *gel time*: houve a consideração de 0,5 ponto caso a variação fosse de 2 minutos abaixo do limite inferior da especificação do produto atual.

A Tabela 6.3 apresenta as especificações e considerações das análises citadas anteriormente. Foram considerados nesta exemplificação os resultados obtidos no Exp. 2.

TABELA 6.3: Exemplo das respostas e funções de desejabilidade obtidas no experimento 2.

Resposta/ Análise (unidade de medida)	Especificações produto padrão	Considerações do modelo proposto	Resultados Exp.2	Função de desejabilidade
Viscosidade <i>Brookfield</i> à 25 °C (cP)	400 – 800	200 – 399 e 801 – 1.000	490 ± 2	1,0
Sólidos 3h à 105 °C (%)	48,00 – 52,00	52,01 – 56,00	52,70 ± 0,46	0,5
<i>Gel time</i> à 121 °C (minutos)	8,00 – 11,00	6,00 – 7,99	9,83 ± 0,27	1,0

A seguir serão apresentadas algumas justificativas com relação os valores das considerações do modelo proposto apresentados da Tabela 6.3 na forma de itens:

➤ **Viscosidade:** Para testes de desempenho, se a viscosidade da resina estiver entre 200 a 1.000 cP, ela pode ser considerada conforme. Visto que nos clientes acontece a mistura da resina com catalisador, água, extensor e carga [79], procedimento este que pode alterar a viscosidade inicial da resina pura (sem adição de catalisador, água, extensor e carga) de 400 a 800 cP para 200 a 1.000 cP (especificação considerada), com a adição dos compostos citados, ou seja, da mistura final que será aplicada na madeira.

➤ **Sólidos:** Já existem produtos homologados com no máximo 56% de sólidos de especificação e as outras características conformes. Além disso, os clientes

se interessam por produtos que possuam mais polímero do que solvente, no caso, água.

➤ **Gel time:** Existem alguns clientes que se interessam por produtos que apresentam um *gel time* inferior ao valor especificado da resina padrão, pois com essa redução no valor dessa característica, é capaz de se obter uma linha de prensagem mais rápida.

Assim, a determinação desses valores foi realizada a partir de experimentos prévios e em contato com os clientes da SI Group, cujos não puderem ser mencionados por motivos de sigilo.

Com os experimentos descritos na Tabela 6.2 foi possível calcular o modelo empírico com 6 coeficientes: b_0 (constante ou intercepto), dois coeficientes lineares (b_1 e b_2), dois coeficientes quadráticos (b_{11} e b_{22}) e uma interação de segunda ordem (b_{12}) dos dois coeficientes lineares entre si. No cálculo desse modelo foi utilizada a Equação 6.1, que calcula um vetor de coeficientes (\mathbf{b}) ao minimizar o quadrado das diferenças entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo [80].

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad \text{EQUAÇÃO 6.1}$$

Em que \mathbf{b} é um vetor contendo os coeficientes que serão calculados (b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} , b_{12}), \mathbf{X} é a matriz contendo as informações dos 11 experimentos contidos na Tabela 5.2 (linhas da matriz) e 6 coeficientes (colunas da matriz), \mathbf{y} é um vetor contendo as respostas (aqui devemos considerar uma resposta única: desejabilidade global) e \mathbf{X}^T (matriz \mathbf{X} transposta).

O modelo gerado por meio da Equação 6.1 foi igual a resposta desejável (RD), descrita na Equação 6.2.

$$RD = 6,83 - 0,66v_1 - 0,48v_2 - 0,79v_{11} - 1,04v_{22} - 0,75v_{12} \quad \text{EQUAÇÃO 6.2}$$

Com base na Equação 6.2 foram realizados cálculos comparando-se os valores previstos pelo modelo com os resultados experimentais observados, os quais podem ser observados na Tabela 6.4.

TABELA 6.4: Resultados experimentais observados em comparativo com os resultados previstos pelo modelo empírico calculado (Equação 6.2).

Exp.	Resposta experimental	Resposta prevista
1	5,5	5,4
2	6,5	5,6
3	6,5	5,9
4	4,5	3,1
5	6,5	6,8
6	7,0	6,8
7	7,0	6,8
8	6,0	6,2
9	5,0	5,4
10	3,0	4,3
11	3,0	4,1

Com os resultados previstos foi possível efetuar uma análise de variância, construindo-se a Tabela 6.5 ANOVA (*Analysis of Variance*), a qual foi utilizada para avaliar a qualidade do modelo gerado.

TABELA 6.5: Descrição sucinta das SQ da tabela ANOVA.

ANOVA					
Parâmetro	Soma Quadrática (SQ)	Graus de liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)	Teste F	F tabelado (95%)
Regressão, SQR	15,10	5	3,02	2,36	5,05
Resíduo, SQres	6,40	5	1,28		
Total, SQT	21,5	10	2,15		
Erro puro, SQep	0,17	2	0,08	24,93	19,16
Falta de Ajuste, SQfaj	6,23	3	2,08		
Varição explicada (R ²)	0,7024	R	0,8381		

Analisou-se as variâncias calculadas (MQ) por meio de um teste F e observou-se que $F_{calculado} < F_{tabelado}$ (95%).

$$F_{calculado} = \frac{MQR}{MQres} = 2,36$$

MQR é maior que MQres, porém as variâncias não são significativamente diferentes, ou seja, um alto valor de F calculado não poderia ser obtido, comportamento que não é ideal para um modelo.

Para o teste F relacionando a MQfaj e MQep, obteve-se um valor de F calculado de 24,93, ou seja, MQep e MQfaj não são estatisticamente iguais (não se confundem).

$$F_{calculado} = \frac{MQfaj}{MQep} = 24,93$$

Dessa forma, foi possível afirmar que o modelo proposto apresenta falta de ajuste e a capacidade do mesmo em se ajustar aos valores reais se confunde com o erro intrínseco das réplicas autênticas do ponto central.

Visto isso, aceitou-se a hipótese nula, isto é, que o modelo poderia não ser consistente, uma vez que os testes não foram significativos ao nível de significância de 95%.

Porém, para afirmar que o modelo não era capaz de prever de forma adequada a resposta monitorada, outro parâmetro deveria estar baixo, a razão entre SQR e SQT, já que se trata de um modelo empírico para prever um sistema.

$$\frac{SQR}{SQT} = 0,7024$$

Esse parâmetro mostra a quantidade de informação que a SQR explica em relação a SQT, assim mais de 70% da soma quadrática de todo o sistema está sendo relacionado com a SQR, e o coeficiente de regressão é de 0,8381 ($\sqrt{R^2}$).

Quando subtraímos a resposta experimental da prevista, podemos calcular o erro das respostas e elevá-lo ao quadrado para não encontramos resultados negativos. Os maiores erros encontrados estão nas respostas experimentais baixas, comportamento que pode ser explicado pela triagem aplicada nesse planejamento fatorial, em que as respostas desejáveis próximas de 0 foram descartadas (conforme mencionado anteriormente, relacionar as respostas com o desempenho do produto). Além disso, há uma boa concordância para os valores reais com as previstas pelo modelo (Equação 6.2).

Esse modelo é mais efetivo em prever respostas altas, estando de acordo com o objetivo proposto: produção de resinas fenólicas com maior porcentagem de substituição de fenol por lignina e que o desempenho fosse igual ou superior do produto padrão. Portanto, o modelo proposto é consistente para o objetivo desse estudo e foi considerado para se calcular a melhor condição de substituição e tempo de condensação, 14,73% e 74,84 minutos, respectivamente.

Na Figura 6.2 podemos observar a superfície de resposta gerada pelo modelo proposto. É possível verificar que há uma região de máxima resposta desejável (desejabilidade global):

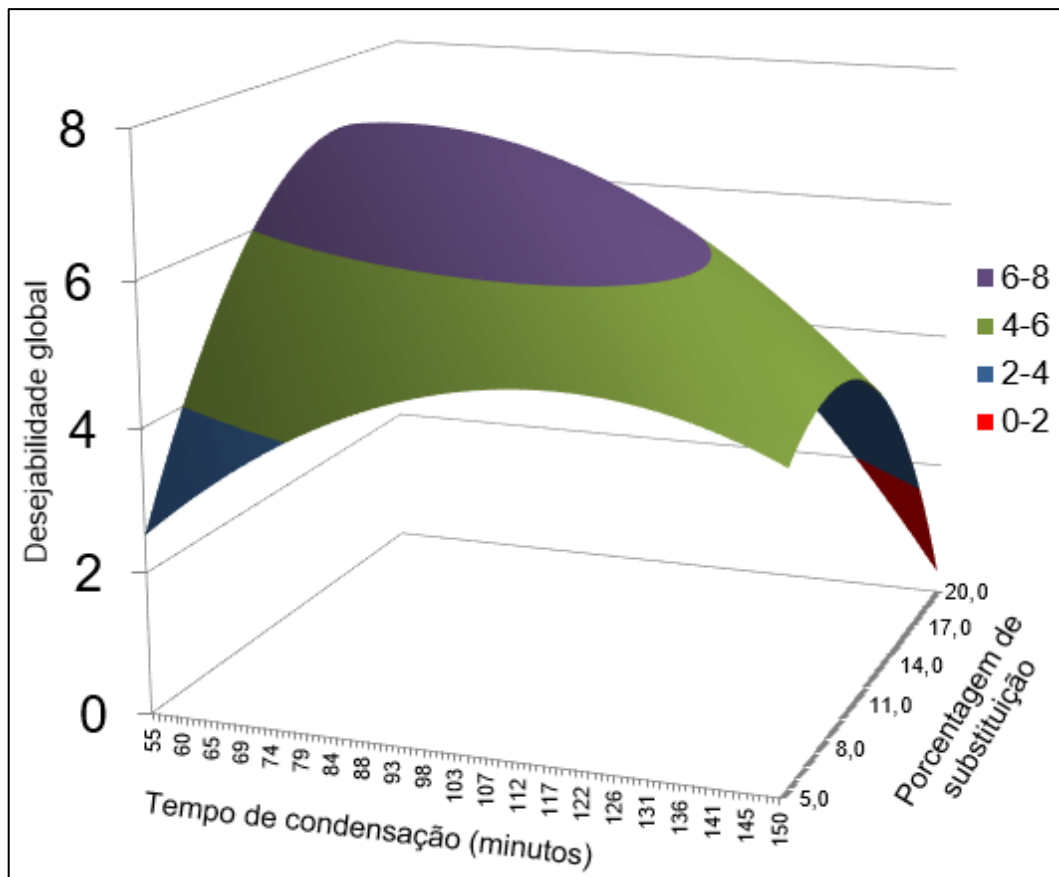


FIGURA 6.2: Superfície de resposta relacionando as duas variáveis testadas e o modelo proposto.

A Figura 6.3 apresenta a superfície de resposta apresentada na Figura 6.2 em duas dimensões, além do ponto que se refere a melhor condição de estudo ($t_2 \cong 75$ min.; $Sub \cong 15\%$), denominado “Exp. Melhor condição”. Em paralelo a melhor condição proposta pelo modelo gerado e visando o interesse industrial, máxima porcentagem substituição e menor tempo de condensação (menor tempo gasto da batelada no reator), estudou-se o sistema também com 20% de substituição e 55 minutos de condensação (classificado como “Exp. Indústria”), valores encontrados na triagem do planejamento fatorial. O ponto “Exp. Industria” também pode ser visualizado na Figura 6.3.

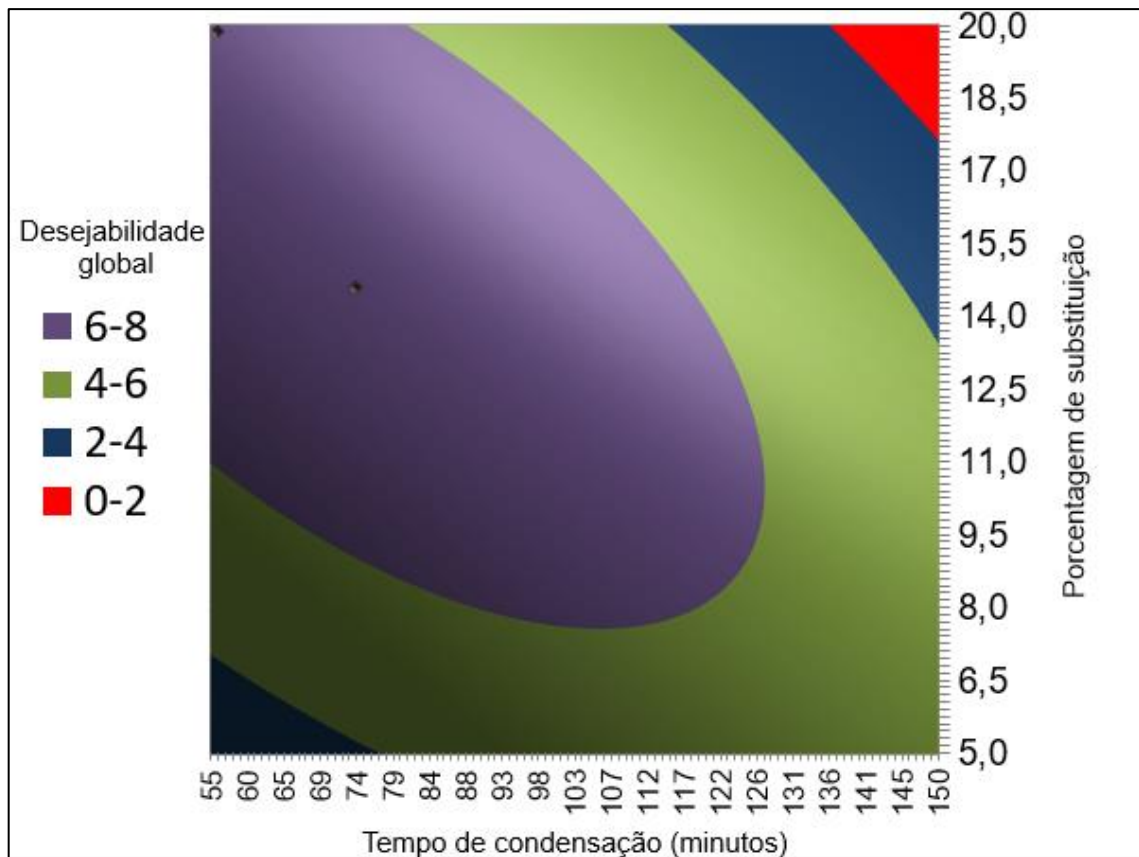


FIGURA 6.3: Controle do modelo proposto, com a condição experimental de máxima resposta estudada em destaque no centro da área roxa e a condição de interesse industrial em destaque no canto superior esquerdo.

6.2.2 - Caracterização das resinas

As três resinas sintetizadas (padrão, “indústria” e “melhor condição”), foram avaliadas em 8 respostas diferentes (algumas foram omitidas por caráter confidencial). A Tabela 6.6, ilustra os resultados obtidos e suas respectivas respostas (desejabilidade global).

TABELA 6.6: Resultados obtidos das resinas sintetizadas.

Análise (unidade de medida)	Especificações produto padrão (considerações)	Resultados Exp. Padrão	Respostas de desejabilidade Exp. Padrão	Resultados Exp. Melhor condição	Respostas de desejabilidade Exp. Melhor condição	Resultados Exp. Indústria	Respostas de desejabilidade Exp. Indústria
Viscosidade <i>Brookfield</i> à 25 °C (cP)	(200 - 399) 400 – 800 (801 - 1000)	400 ± 4	1,0	258 ± 2	0,5	422 ± 4	1,0
<i>Gel time</i> à 121 °C (m)	(6,00 – 7,99) 8,00 - 11,00	8,00 ± 0,28	1,0	8,83 ± 0,17	1,0	7,25 ± 0,35	0,5
Sólidos 3h à 105 °C (%)	48,00 – 52,00 (52,01 – 56,00)	50,22 ± 0,10	1,0	51,12 ± 0,02	1,0	48,92 ± 0,30	1,0
Somatório das respostas (pontos)	-	-	3,0	-	2,5	-	2,5

A máxima resposta (desejabilidade global) que poderia ser encontrada para os experimentos era de 8 pontos (número de análises realizadas). Apenas reforçando que 5 análises não puderam ser publicadas neste trabalho. Considerando essas 5 análises, há uma em que todos os 3 experimentos não conseguiram ficar dentro do especificado, inclusive a resina padrão.

Portanto, a resina padrão obteve um valor de 7,0 pontos (4,0 das análises não divulgadas + 3,0 das análises publicadas) e os resultados dos experimentos com substituição foram de 6,5 pontos (4,0 das análises não divulgadas + 2,0 das análises publicadas) para ambas as sínteses, sendo que a diferença desse 0,5 ponto de cada experimento pode ser observada na Tabela 6.6.

Os resultados nos mostram que as resinas com modificações estão com as características muito próximas da resina padrão. Nota-se que apenas a viscosidade do “Exp. Melhor condição” está 142 centipoises abaixo do especificado, mas está dentro da região considerada (mínimo de 200 cP e máximo de 1000 cP) e o “Exp. Indústria” está apenas com 0,75 minutos abaixo da especificação do tempo gelatinização, mas também está dentro da região considerada pelo modelo (mínimo de 6,0 minutos).

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

também é maior, podendo, em situações extremas, resultar em linha de cola “faminta”, ou seja, quantidade insuficiente de adesivo na linha de cola [79].

O tempo de gelatinização corresponde ao período transcorrido desde a preparação do adesivo para aplicação, que pode incluir a adição de catalisador, água, extensor e carga, até a fase de gel, quando atinge a máxima elasticidade, em temperatura pré-estabelecida [79]. A reatividade e, conseqüentemente, o tempo de gelatinização, também, dependem da temperatura e do grau de extensão do adesivo [77].

6.2.3 - Etapa γ : Avaliação do desempenho dos adesivos

Visto que as características das 3 amostras estavam muito próximas, efetuou-se o teste de colagem e avaliou-se a resistência mecânica das juntas coladas através do cisalhamento, conforme Tabelas 6.7 a 6.9, além das Figuras 6.4 a 6.9 com as fotos corpos de provas, por onde se avaliou o desfibramento.

A função de um adesivo, além de aderir dois substratos, é fluir e preencher espaços vazios entre as juntas a serem coladas, diminuindo a distância entre elas e gerando interações entre o adesivo e o substrato [81]. Para avaliar a eficiência do adesivo na união das juntas coladas sob determinadas condições de temperatura, umidade e tempo, o adesivo é submetido a testes de carregamento específico, como de cisalhamento na linha de cola. Os adesivos transferem a carga de um aderente para outro por meio de uma ligação superficial, e a resistência das uniões das peças de madeira por adesivos depende da resistência de cada elemento envolvido na união [82].

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

Valores altos para o percentual de falha na madeira são indicativos de boa qualidade na adesão, pois demonstram que a coesão do adesivo e a resistência da interface adesivo madeira são mais altas que a resistência da própria madeira [83]. Por outro lado, percentual de falhas baixo indica que a utilização da madeira não está sendo otimizada com a aplicação do adesivo em questão, já que a ruptura ocorre com tensões menores que a resistência da madeira.

TABELA 6.7: Resultados de cisalhamento e desfibramento obtidos por ensaios de tração na E.M.I.C para o Exp. Padrão.

Exp. Padrão						
Corpo de prova	Tensão máxima (MPa)		Desfibramento (%)		Resultados finais	
	Resultados Capa	Resultados Miolo	Resultados Capa	Resultados Miolo	Capa	Miolo
1	1,6	0,7	50	100	Aprovado	Aprovado
2	1,1	0,4	30	100	Aprovado	Aprovado
3	0,6	0,5	100	0	Aprovado	Reprovado
4	1,0	0,5	100	0	Aprovado	Reprovado
5	0,9	0,5	0	100	Reprovado	Aprovado
6	0,6	0,4	100	100	Aprovado	Aprovado
7	0,5	0,4	100	100	Aprovado	Aprovado
8	1,4	0,6	100	100	Aprovado	Aprovado
9	2,4	0,5	20	70	Aprovado	Aprovado
10	2,1	0,7	20	80	Aprovado	Aprovado
Média	1,2	0,5	62	75	Aprovado	Aprovado

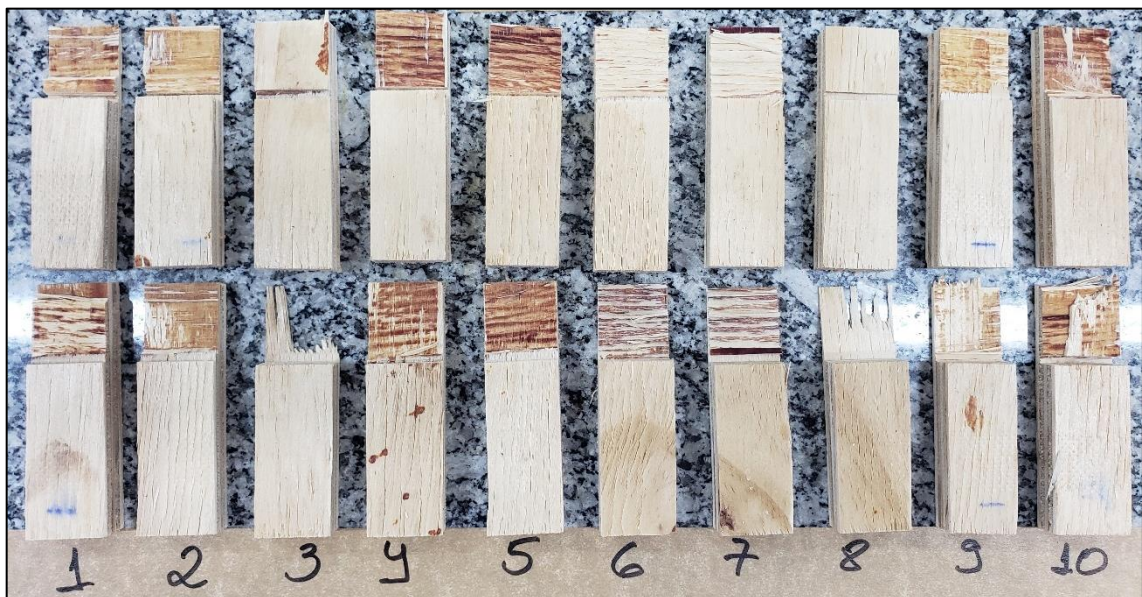


FIGURA 6.4: Foto dos corpos de prova (capa) do teste de cisalhamento para o Exp. Padrão.

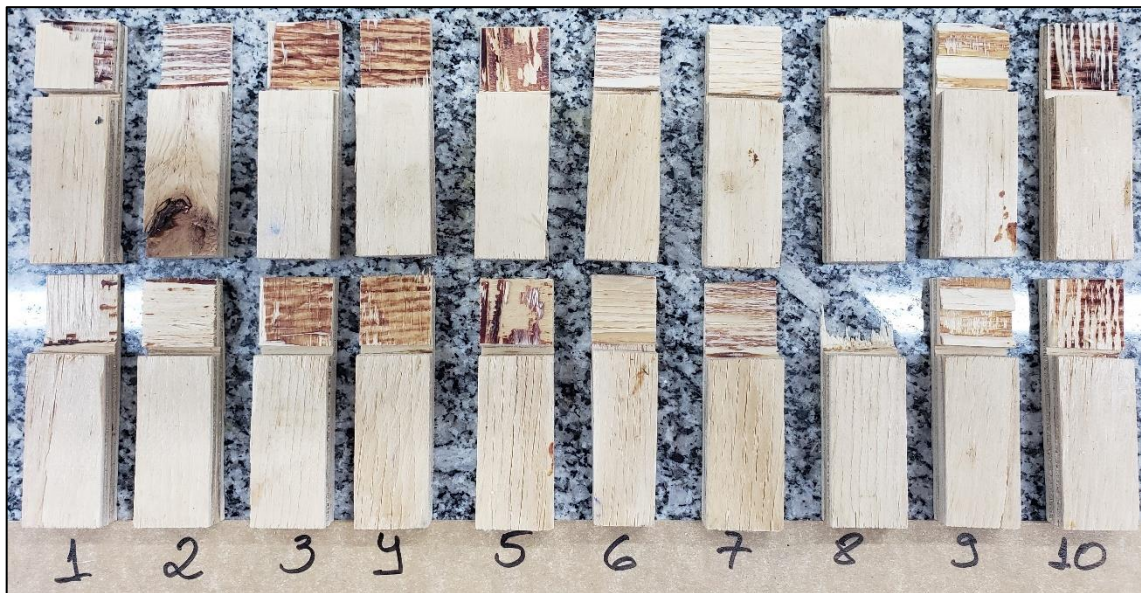


FIGURA 6.5: Foto dos corpos de prova (miolo) do teste de cisalhamento para o Exp. Padrão.

TABELA 6.8: Resultados de cisalhamento e desfibramento obtidos por ensaios de tração na E.M.I.C para o Exp. Melhor condição.

Exp. Melhor condição						
Corpo de prova	Tensão máxima (MPa)		Desfibramento (%)		Resultados finais	
	Resultados Capa	Resultados Miolo	Resultados Capa	Resultados Miolo	Capa	Miolo
1	1,1	0,4	100	100	Aprovado	Aprovado
2	1,7	0,9	80	90	Aprovado	Aprovado
3	1,6	0,7	80	70	Aprovado	Aprovado
4	1,7	1,3	80	100	Aprovado	Aprovado
5	1,3	0,5	80	80	Aprovado	Aprovado
6	1,1	0,5	60	80	Aprovado	Aprovado
7	1,2	0,6	30	100	Aprovado	Aprovado
8	1,4	0,7	80	100	Aprovado	Aprovado
9	1,4	0,7	60	100	Aprovado	Aprovado
10	1,3	0,6	100	100	Aprovado	Aprovado
Média	1,4	0,7	75	92	Aprovado	Aprovado

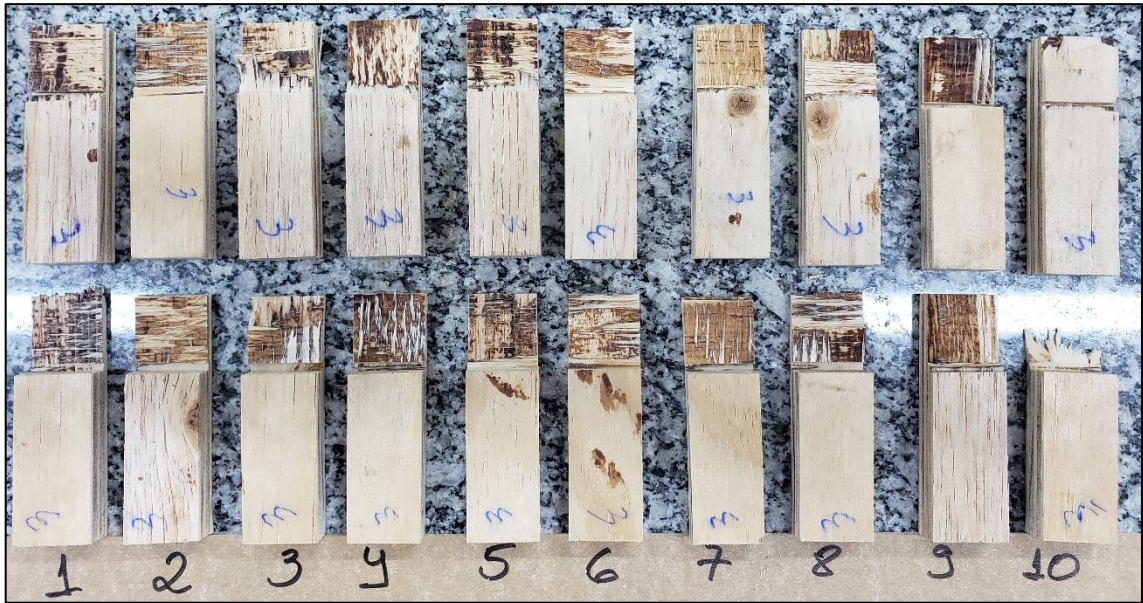


FIGURA 6.6: Foto dos corpos de prova (capa) do teste de cisalhamento para o Exp. Melhor condição.



FIGURA 6.7: Foto dos corpos de prova (miolo) do teste de cisalhamento para o Exp. Melhor condição.

TABELA 6.9: Resultados de cisalhamento e desfibramento obtidos por ensaios de tração na E.M.I.C para o Exp. Indústria.

Exp. Indústria						
Corpo de prova	Tensão máxima (MPa)		Desfibramento (%)		Resultados finais	
	Resultados Capa	Resultados Miolo	Resultados Capa	Resultados Miolo	Capa	Miolo
1	0,7	0,6	100	100	Aprovado	Aprovado
2	0,8	0,3	90	100	Aprovado	Aprovado
3	1,0	0,4	100	40	Aprovado	Reprovado
4	0,7	0,6	100	100	Aprovado	Aprovado
5	0,9	0,4	60	0	Aprovado	Reprovado
6	0,8	0,4	70	60	Aprovado	Aprovado
7	0,9	0,4	90	100	Aprovado	Aprovado
8	0,5	0,5	100	100	Aprovado	Aprovado
9	1,0	0,6	100	100	Aprovado	Aprovado
10	1,6	0,5	100	40	Aprovado	Reprovado
Média	0,9	0,5	91	74	Aprovado	Aprovado



FIGURA 6.8: Foto dos corpos de prova (capa) do teste de cisalhamento para o Exp. Indústria.

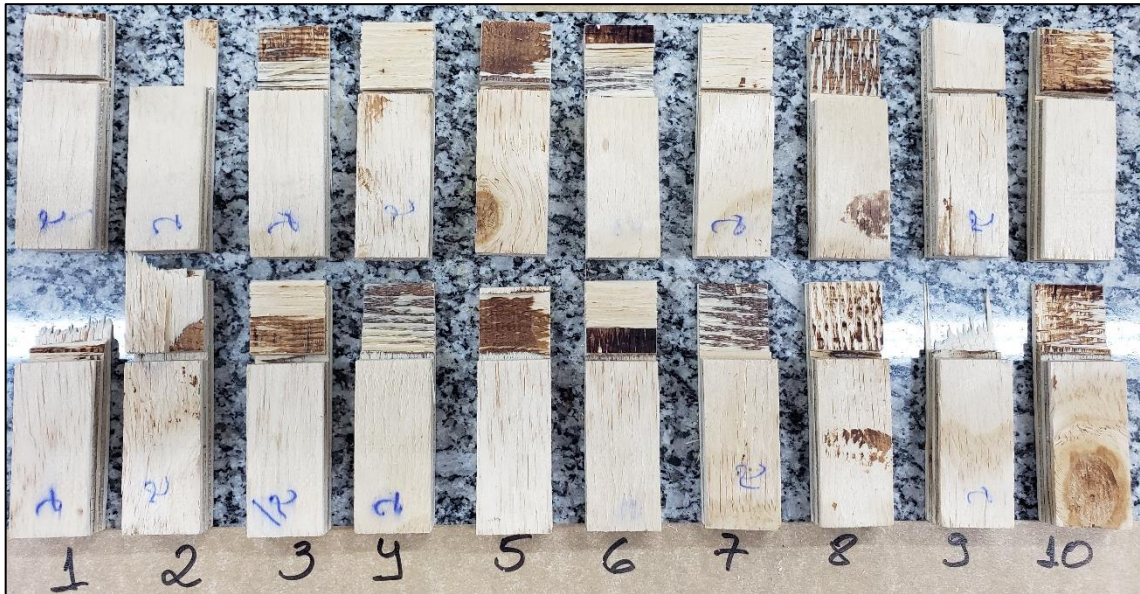


FIGURA 6.9: Foto dos corpos de prova (miolo) do teste de cisalhamento para o Exp. Indústria.

Podemos observar que os resultados de tensão máxima da capa são superiores aos do miolo nas 3 amostras. Isto ocorre por diversos fatores, como: maior pressão exercida da prensa nessa lâmina (linha de colagem), maior calor transferido da prensa para a resina (maior probabilidade de reticulações do polímero). Essa maior resistência da lâmina externa do compensado é interessante, pois é ela que vai mais sofrer com as intempéries, e não o miolo.

Quanto a análise do desfibramento da colagem, essa leva em consideração a densidade da madeira que foi utilizada. De acordo com MARRA ^[84] e TSOUJIS ^[85], as madeiras com maior densidade apresentam menor porosidade, característica que irá influenciar diretamente na redução da penetrabilidade do adesivo no processo de aplicação. Segundo esses autores, a formulação do adesivo deve ser ajustada para adequação das condições de colagem em função da densidade da madeira e da finalidade de uso dos painéis.

Os resultados finais do Exp. Melhor condição foram superiores aos da resina padrão e do Exp. Indústria, pois não houveram corpos de provas reprovados, mostrando-se um efetivo adesivo fenólico.

Os resultados finais do Exp. Indústria foram considerados aprovados, porém tiveram 3 corpos de prova miolo reprovados, um a mais que a resina padrão. Tais resultados estão relacionados a quantidade de biopolímero (20% de substituição de

fenol por lignina) que foi inserido na síntese desse lote, os quais serão justificados com os resultados de DSC a seguir.

Os resultados de DSC indicaram um pico endotérmico característico do processo de reticulação (Figura 6.10). Portanto, as amostras substituídas precisam de mais energia para que este processo ocorra, o que provavelmente, poderia ser conseguido na prática com um aumento de temperatura da prensa ou aumento do tempo de prensagem [44,56]. Assim, provavelmente as amostras que tiveram os corpos de prova do miolo reprovados não conseguiram reticular na mesma proporção da amostra padrão.

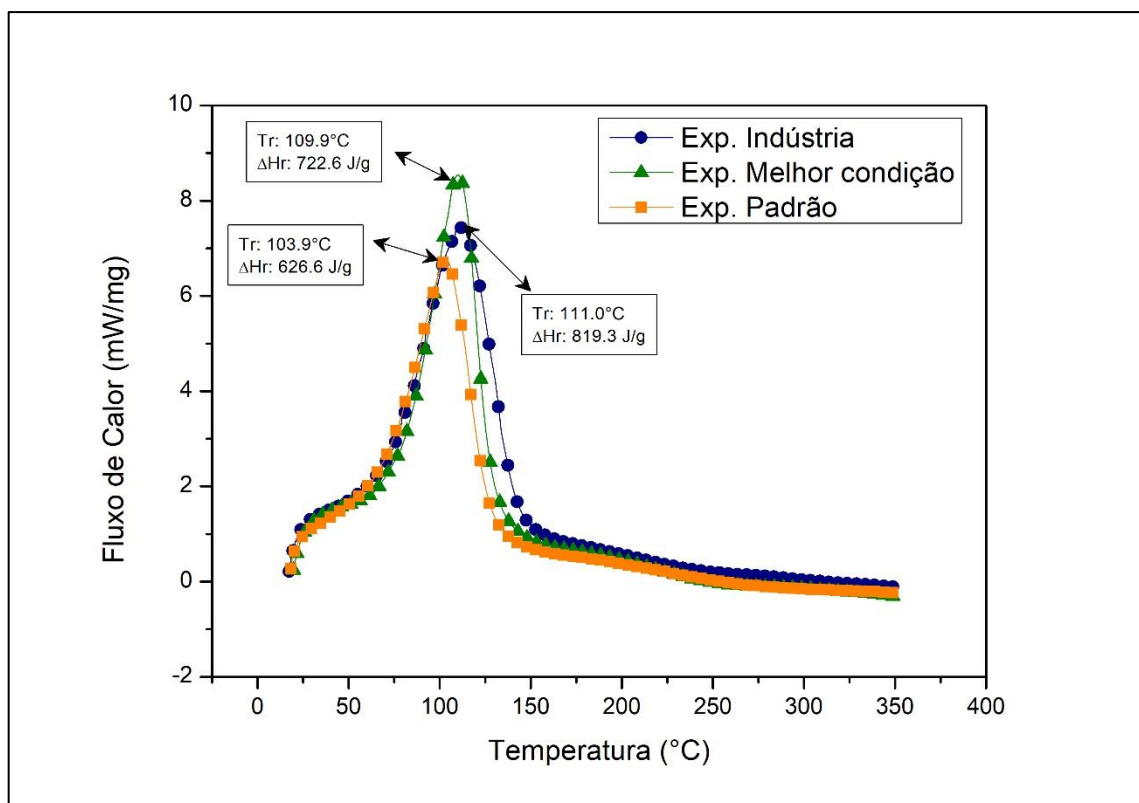


FIGURA 6.10: Gráfico de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos sintetizados.

Através das curvas das 3 amostras, foi possível verificar que adicionar o composto orgânico de origem vegetal na síntese dos adesivos fez com que os picos aumentassem em 7 °C para o Exp. Indústria, além de alargar o pico, aumentando a energia consumida por grama de material em quase 193 joules. Já para Exp. Melhor condição, o aumento foi de 6 °C e também se observou o alargamento do pico, porém de 96 joules por grama de material. Esse aumento na temperatura de reticulação das

resinas que possuíam lignina *Kraft* em sua composição, podem ser consideradas relevantes, uma vez que o erro da análise é de $\pm 0,4$ °C.

Este comportamento térmico está de acordo com estudos realizados por SIDDIQUI^[86] e GHORBANI et al.^[87] em que todos os adesivos preparados com lignina *Kraft* proveniente de pinho, com 20 e 40% de substituição, além da amostra pura, foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura. Presumiu-se que este comportamento estava associado às maiores demandas espaciais dos blocos de lignina incorporados, que requerem um certo grau de movimento segmentar de longo alcance e liberdade conformacional para fixação em comparação com resinas fenólicas puras, as quais não possuem lignina formulação, além das diferentes reações ocorrendo quando a lignina está envolvida na cura do adesivo fenólico. A mudança relativa do pico de DSC em direção à temperatura mais alta foi uma função inequívoca da quantidade de lignina adicionada. MAHENDRAN et al.^[88] relataram descobertas semelhantes para adesivo de fenol formaldeído à base de lignina preparado com lignossulfonatos.

7 - Conclusões

A lignina *Kraft* utilizada nas sínteses dos adesivos modificados foi caracterizada e apresentou resultados semelhantes as ligninas utilizadas na literatura, como por exemplo, a utilizada por ABDELWAHAB e NASAR^[46] como substituta do fenol nas reações de condensação, para a produção de resinas fenólicas do tipo resol.

Através da triagem do planejamento fatorial, foi possível observar que a lignina *Kraft* utilizada neste estudo possuía uma alta reatividade perante as reações de condensação em meio básico, uma vez que no intervalo de substituição mássica de lignina por fenol de 25 a 100%, a lignina *Kraft* apresentou uma reatividade com formol superior ao produto sintetizado apenas com fenol e formol.

Os resultados de caracterização e reatividade da lignina *Kraft* utilizada neste trabalho nos revelaram que pode ser usada como substituta do fenol para produção de adesivos fenólicos.

O planejamento fatorial foi aplicado com o intuito de se encontrar a melhor porcentagem de substituição e melhor tempo de condensação para a produção do polímero fenólico modificado, lignina-fenol-formaldeído. O modelo empírico gerado foi considerado satisfatório e confiável, e através dele foram sintetizadas 2 amostras.

1 – “**Exp. Melhor condição**”: Melhores condições de substituição e tempo de condensação, 14,73% e 74,84 minutos, respectivamente.

2 – “**Exp. Indústria**”: Visando o interesse industrial (máxima porcentagem substituição e menor tempo de condensação): 20% de substituição e 55 minutos de condensação.

Ambas as resinas foram caracterizadas química e termicamente. As características químicas das duas amostras substituídas foram semelhantes ao do adesivo padrão. Já o comportamento térmico nos indicou que as resinas modificadas necessitaram de uma quantidade maior de energia para reticularem, quando comparadas com a resina padrão.

Quanto ao desempenho dos adesivos sintetizados, evidenciou-se que o “Exp. Melhor condição” apresentou resultados superiores ao produto padrão e o “Exp. Indústria” ficou com resultados próximos ao produto de linha. Ambas se mostraram efetivas na colagem dos compensados fenólicos.

Neste trabalho foi possível evidenciar que é possível substituir (substituição mássica) em até 20% o fenol por lignina *Kraft*, oriunda da indústria de papel em celulose, em adesivos fenólicos para compensados, sem que os adesivos percam suas propriedades mecânicas, térmicas e a capacidade adesiva.

Além do aspecto técnico, temos que nos atentar para o fato de que as novas formulações dos adesivos abrem o leque de possibilidades para a utilização de uma matéria-prima mais sustentável, com menor toxicidade e custo, além de diminuir a dependência vinculada ao fenol, o qual, atualmente, é produzido apenas por uma empresa no Brasil.

Como perspectiva pretende-se realizar a fabricação da resina modificada em escala industrial, no intervalo de substituição de fenol por lignina encontrado neste estudo, evidenciando-se que é possível fabricar um produto de menor custo, ambientalmente mais correto e com o mesmo desempenho do produto de linha, tentado assim motivar novas empresas a investirem na produção de lignina.

8 - Referências bibliográficas

1. ANASTAS, P. T. & WILLIAMSON T. C. *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*. Washington D.C., American Chemical Society, 1996.
2. DEVITO, S. C. *Design Safer Chemicals: Green Chemistry for Pollution Prevention*. Washington D.C., American Chemical Society, 1996.
3. COLLINS, T. “Toward sustainable chemistry”. *Science*, **291**: 5501, 2001

4. CANN, M. C. "Bringing State-of-the-Art, Applied, Novel, Green Chemistry to the Classroom by Employing the Presidential Green Chemistry Challenge Awards". *J. Chem. Educ.*, **76**(12): 1639, 1999.
5. ANASTAS, P. T. & WARNER, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford, Oxford University, 1998.
6. KHAN, M. & ASHRAF, S. "Studies on thermal characterization of lignin". *J. Therm. Anal. Calorim.*, **89**: 993, 2007.
7. TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J.M. & MODRAGON I. "Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis". *Bioresour. Tech.*, **98**: 1655, 2007.
8. SIG Conquista a Classificação Platinum na Última Avaliação EcoVadis, 2020. Disponível em: < <https://www.temsustentavel.com.br/sig-conquista-a-classificacao-platinum-na-ultima-avaliacao-ecovadis/>>. Acesso em: março 2021.
9. WEBER, M.; WEBER, M. & KLEINE-BOYMAN, M. *Phenol. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 7ª ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
10. HORSLEY, L.H. *Azeotropic Data I and II*. Washington D.C., American Chemical Society, 1962.
11. BERNARDO, P. E. M.; NAVAS, S. A.; MURATA L. T. F. & ALCÂNTARA, M. R. S. "Bisfenol-A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade – Uma Revisão". *Ver. Inst. Adolfo Lutz*, **74**(1):1, 2015.
12. NAUMANN, H.J.; SCHAEFER, H.; OBERENDER, H.; TIMM, D.; MEYE, H. & POHL G. *Chem. Techn*, **29**: 38,1977.
13. OLIVERA, P.H.R. "Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Fenol". *Rev. Virtual Quim.*, **7**(4): 1579, 2015.
14. JORDAN, W.; VAN BARNEVELD, H.; GERLICH, O.; KLEINE-BOYMAN, M. & ULLRICH, J. *Phenol. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 5ª ed., Weinheim, Wiley-VCH, 1991.
15. Patente U.S. 2,727,926. Dezembro 20, 1955.
16. Patente U.S. 2,762,838. Setembro 11, 1951.
17. Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM). *Anuário da Indústria Química Brasileira*. 46ª ed., São Paulo, 2018.
18. HIS MARKIT. *Chemical Economics Handbook: Phenol*, 2020. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/phenol-chemical-economics-handbook.html>> Acesso em: fevereiro 2021.
19. HOCK, H. & LANG S. "Autoxidation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mittel.: Über Peroxyde von BenzolderivatenBer". *Dtsch. Chem. Ges.*, **77**: 257, 1944.
20. Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM). *Anuário da Indústria Química Brasileira*. 45ª ed., São Paulo, 2015.
21. SCHMIDT, R.J. "Industrial Catalytic Processes—Phenol Production". *Applied Catalysis A: General*, **280**: 89, 2005.
22. FRANK, H.G. & COLLIN G. *Steinkohlenteer: Chemie, Technologie und Verwendung*. 1ª ed., Berlin, 1968.
23. HILLER, H. et al. *Gas production - In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 7ª ed, Weinheim, Wiley-VCH, 2006.
24. RITTER, S.K. "Process Catalysis" *Chemical & Engineering News* **81**(29), American Chemical Society, 2003. 28 p.
25. SCHUMACHER, M.; DICK, G.; VIEIRA, M. & LUDVICHACK, A. A. *Silvicultura Aplicada – Parte I*. Santa Maria, Departamento de Ciências Florestais – UFSM, 2016. 44 p.
26. LIN, L. S. Y. & DENCE, C.W. *Methods in Lignin Chemistry*. Berlin, 1992.

27. GLASSER, W.G. & KELLEY, S.S. *Lignin. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2ª ed., EUA, 1985. 795 p.
28. PATURAU, J.M. *By Products of the Cane Sugar Industry*. 3ª ed., Amsterdam Elsevier Science Publishers, 1989.
29. FENGEL, D. & WENEGER, G. "Wood: chemistry, ultrastructure, reactions". *Journal of Polymer Science*, **23**: 113, 1984.
30. RALPH, J. et. al., 1995; RALPH, J. et. al., 2004; RALPH, J.; BUNZEL, M.; MARITA, J. M.; HATFIELD, R. D.; LU, F.; KIM, H.; SCHATZ, P. F.; GRABBER, J. H. & STEINHART, H. "Peroxidase-dependent cross-linking reactions of p-hydroxycinnamates in plant cell walls". *Phytochemistry Reviews*, **3**(1): 79, 2004.
31. NIMZ, H. "Beech Lignin: Proposal of a constitutional scheme". *Angew Chem. Internal. Edit.*, **13**: 313, 1974.
32. SARKANEN, K. V. & LUDWING, A. "Lignins: occurrence, formation, structure and reactions" *Journal of Polymer Science*, **10**: 916, 1971.
33. PICCOLO, R.S.J. Síntese e Caracterização de Resinas Lignina-Fenol-Formaldeído. São Carlos - IFQSC-USP, 1993. Dissertação de mestrado, 11 - 12 p.
34. WALLBERG, O.; JONSSON, A. S. & WIMMERSTED, R. "Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration". *Desalination*, **154**: 187, 2003.
35. VILLAR, J. C.; CAPEROS, A & GARCIA-OCHOA, F. "Precipitation of Kraft black liquors by alcohol-calcium solutions". *Separation Science and Technology*, **31**: 1721, 1996.
36. GANJIDOUST, H.; TATSUMI, K.; YAMAGISHI, T. & GHOLIAN, R. N. "Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper wastewater". *Water Science and Technology*, **35**: 291, 1997.
37. GIERER, J. "Chemical aspects of kraft pulping". *Wood Science Technology*, **14**: 241, 1980.
38. LIN, L. S. Y. & DENCE C.W. *Methods in Lignin Chemistry*. Berlin, 1992. 567 p.
39. VAZQUEZ, G.; AUTORREUA, G.; GOZUALES, J. & FREIRE, S. "The influencing of pulping conditions on the structure of acetosolv eucalyptus lignins". *J. Wood Chem. Technol.*, **17**: 147, 1997.
40. LUONG, N. D.; BINH, N. T. B.; DUONG, L. D.; KIM, D. O.; KIM, D-S.; LEE, S. H.; KIM, B. J.; LEE, Y. S. & NAM, J-D. "An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis". *Polymers*, **68**: 879, 2012.
41. FOELKEL, C. *Química dos processos de produção de celulose*. Viçosa, Apostila do Curso de Mestrado – UFV, 1977.
42. FOELKEL, C. Individualização das fibras da Madeira de eucalipto para produção de celulose *Kraft*, [s.l.], 2009. Disponível em: <https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf>. Acesso em: fevereiro 2021.
43. ALONSO, M. V.; OLIET, M.; PEREZ, J. M. & ECHEVERRIA, J. "Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods". *Thermochimica Acta*, **419**: 535, 2011.
44. PIZZI, A. & MITTAL, K. L. *Handbook of adhesives technology*. 2ª ed. Nova York, 2003.
45. MANKAR, S. S.; CHAUDHARI, A. R. & SONI, I. "Lignin in phenol-formaldehyde adhesives". *International Journal of Knowledge Engineering*, **3**: 116, 2012.

46. ABDELWAHAB, N. & NASSAR, M. "Preparation, optimisation and characterisation of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive". *Pigment and Resin Technology*, **40**(3): 169, 2011.
47. GLASSER, W.G. *Cross-linking Options for Lignins*, ACS Symposium Series, 1989. cap. 4.
48. ÇETIN, N. S. & OZMEN, N. "Use of organosolv lignin in phenol-phormaldehyde resins for particleboard production". *I. International Journal of Adhesion and Adhesives*, **6**: 481, 2002.
49. PIZZI, A. "Wood Adhesives: Chemistry and Technology". *British Polymer Journal*, **16**: 324, 1983.
50. ZIMMERMAN, W. *The lignin Biopolymer – Chimia*, 1989. 389 p.
51. PICCOLO, R. S. J.; SANTOS, F. & FROLLINI, E. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A*, **34**: 153, 1997.
52. PIMENTA, M.J.A. & FROLLINI, E. "Lignin: Utilization as a "Macromonomer" in the Synthesis of Phenolic Type Resin". *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **46**: 43, 1997.
53. YSBRANDY, R.E.; SANDERSON, R.D. & GERISCHER, G.F.R. *Holzforschung*. **3**: 253, 1992.
54. CARVALHO, G.; FROLLINI, E. & SANTOS, W.N. *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, **13**: 2281, 1996.
55. DANIELSON, B. & SIMONSON, R. "Kraft lignin in phenol formaldehyde resin - Part 1. Partial replacement of phenol by Kraft lignina in phenol formaldehyde adhesives for plywood". *Journal of Adhesion Science and Technology*, **12**: 923, 1998.
56. DANIELSON, B. & SIMONSON, R. "Kraft lignin in phenol formaldehyde resin - Part 2, Evaluation of an industrial trial". *Journal of Adhesion Science and Technology*, **12**: 941, 1998.
57. KALAMI, S.; AREFMANESH, M.; MASTER, M. & NEJAD, M. "Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin". *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 2017.
58. PIZZI, A. & STEPHANOU, A. "Completion of alkaline cure acceleration of phenol-formaldehyde resins: acceleration by organic anhydrides". *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**: 1351, 1994.
59. FROLLINI, E.; PICCOLO, R. S. J.; CERNE, J. L. & DE GROOTE, A. M. C. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A*, **31**: 1209, 1994.
60. MANSOURI, N-E. E. & SALVADÓ, J. "Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, Kraft, soda-antraquinone, organosolv and ethanol process lignins". *Industrial Crops and Products*, **24**: 8, 2006.
61. PIZZI, A.; FLORA-ANN C. & VAN DER KLASHORST, G.H. *Soda bagasse lignin adhesives for particleboard. Preliminary results. In: Adhesives from Renewable Resources*. American Chemical Society, Washington, 1989. 82–95 p.
62. KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. & MALHOTRA, V. P. "Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **24**: 485, 2004.
63. BARTH, B. P. *Phenolic Resin Adhesives in Handbook of Adhesives*, 2ª ed, Nova York, 1977. cap. 23.
64. PILATO, L. ET AL *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Berlin, 2010.
65. MONTGOMERY, D.C. *Diseño y análisis de experimentos*. Traduzido por Jaime Delgado Saldivar, Mexico, 1991.
66. BUTTON, S.T. *Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado*. São Paulo - Universidade Estadual de Campinas, 2001.

67. JURAN, J.M.; GRZYNA, F. M., JR. & BINGHAM, R. S., JR. *Quality control handbook*. 3ª ed., Nova York, McGraw-Hill, 1951. cap. 27, 1-49 p.
68. OLIVEIRA, L.C. Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo. Belo Horizonte - Universidade Federal de Minas Gerais, 1999. Dissertação de mestrado, 270 p.
69. LEVINE, D.M.; BERENSON, M.L. & STEPHAN, D. *Estatística: teoria e aplicações*. Traduzido por Teresa Cristina Padilha de Souza e Sergio da Costa Cortes. Rio de Janeiro, 1998. cap. 7-12, 329-620 p.
70. DEVOR, R.E.; CHANG, T. & SUTHERLAND, J. W. *Statistical quality design and control - Contemporary concepts and methods*. New Jersey, 1992. cap.15-20, 503-744 p.
71. VIERIA, S.R.B. Um sistema de gerenciamento da qualidade para fábricas montadoras com ênfase no método Taguchi. Florianópolis - Universidade Federal de Santa Catarina, 1996. Dissertação de mestrado, 121p.
72. TAY, K. M. & BUTLER, C. "Methodologies for experimental design: A survey, comparison, and future predictions". *Quality Engineering*, **11**: 343, 1999.
73. MYERS, R. H.; KHURI, A. I. & CARTER W. H., JR. "Response surface methodology: 1966-1988". *Technometrics*, **31**: 137, 1989.
74. REDDY, P. B. S.; NISHINA, K. & BABU, S.A. "Taguchi's methodology for multi-response optimization; a case study in the Indian plastics industry". *International Journal of Quality & Reliability Management*, **15**: 646, 1998.
75. MYERS, R.H. & MONTGOMERY, D.C. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. Canada, John Wiley & sons, Inc, 1995.
76. KHURI, A. I. & CORNELL, J. A. *Response surfaces: designs and analyses*. Nova York, Inc. ASQC Quality press, 1987. cap.3-7.
77. IWARIKI, S. *Painéis de madeira reconstituída*. Fupef., Curitiba, 2005. 254 p.
78. GHORBANI, M.; LIEBNER, F.; VAN HERWIJNEN, H. W. G.; PFUNGEN, L.; KRAHOFER, M.; BUDJAV, E. & KONNERTH, J. "Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties". *BioRes*, **11**(3): 6727, 2016.
79. ALMEIDA, V. C. Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído e dos compensados de pinus e paricá. Viçosa, Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 2009. Dissertação de mestrado.
80. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Ed. UNICAMP, Campinas, 1995.
81. PIZZI, A. *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*. Nova Iorque, 1994. 289 p.
82. CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; CARVALHO, A. M. M. L. & VIDAURRE, G. B. "Propriedades de chapadas de aglomerado fabricadas com adesivo tânico de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e ureia-formaldeído". *Revista Árvore*, **33**: 521, 2009.
83. American Society for testing and material, ASTM. *Annual book of ASTM standards: adesivos: D2339-98*. Filadélfia, 2000. 600 p.
84. MARRA, A. A. *Technology of wood bonding: principles in practice*. Nova York, 1992. 453 p.
85. TSOUMIS, G. *Science and technology of wood: structure, properties and utilization*. New York, 1991. 494 p.

86. SIDDIQUI, H. Production of Lignin-Based Phenolic Resins Using De-Polymerized Kraft Lignin and Process. Canadá - The University of Western Ontario, 2013. Dissertação de mestrado.
87. GHORBANI, M.; LIEBNER, F.; VAN HERWIJNEN, H. W. G.; PFUNFEN, L.; KRAHOFER, M.; BUDJAV, E. & KONNERTH, J. "Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties". *BioRes*, **11**(3): 6727, 2016.
88. MAHENDRAN, A.; WUZELLA, G.; AUST, N.; MULLER, U. & KANDELBAUER, A. "Processing and Characterization of Natural Fibre Reinforced Composites Using Lignin Phenolic Binder". *Polym. Polym. Compos*, **21**(4): 199, 2013.