



**MARIA RITA RAMOS MAGALHÃES**

**PRODUÇÃO DE PAINÉIS COMPENSADOS COM ADESIVOS  
DE LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU À BASE  
DE CARDANOL MODIFICADO COM NANOESTRUTURAS  
DE LIGNINA**

**Lavras-MG**

**2023**

**MARIA RITA RAMOS MAGALHÃES**

**PRODUÇÃO DE PAINÉIS COMPENSADOS COM ADESIVOS  
DE LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU À BASE  
DE CARDANOL MODIFICADO COM NANOESTRUTURAS  
DE LIGNINA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Júnior  
Orientador

Prof. Dr. Fábio Akira Mori  
Coorientador

**Lavras-MG**

**2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Magalhães, Maria Rita Ramos.

Produção de Painéis Compensados com adesivos de Líquido da casca de castanha de caju à base de cardanol modificado com nanoestrutura de lignina / Maria Rita Ramos Magalhães. - 2023.  
57 p.

Orientador(a): José Benedito Guimarães Júnior.

Coorientador(a): Fábio Akira Mori.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Painéis reconstituídos de madeira. 2. Nanotecnologia. 3. Resíduo. I. Júnior, José Benedito Guimarães. II. Mori, Fábio Akira. III. Título.

**MARIA RITA RAMOS MAGALHÃES**

**PRODUÇÃO DE PAINÉIS COMPENSADOS COM ADESIVOS  
DE LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU À BASE  
DE CARDANOL MODIFICADO COM NANOESTRUTURAS  
DE LIGNINA**


**PRODUCTION OF PLYWOOD PANELS WITH LIQUID  
ADHESIVES FROM CASHEW NUT SHELLS BASED ON  
CARDANOL MODIFIED WITH LIGNIN NANOSTRUCTURES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA, em 17 de julho de 2023.

Dr. Thiago de Paula Protásio  
Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini

Prof. Dr. José Benedito Guimarães Júnior  
Orientador

 Documento assinado digitalmente  
JOSE BENEDITO GUIMARAES JUNIOR  
Data: 15/09/2023 14:16:41-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fábio Akira Mori  
Coorientador

**Lavras-MG**

**2023**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar sabedoria, saúde e coragem para chegar até aqui.

À minha mãe Eliane e ao meu pai Josué (*in memoriam*), pela vida, amor e apoio nessa caminhada. À minha irmã Josy e aos meus irmãos Jailson e Josimar pelo suporte e carinho durante esse percurso.

Ao meu namorado Hitalo, pela dedicação, companheirismo e compreensão aos momentos de ausência.

Ao meu orientador Dr. José Benedito, meu coorientador Dr. Fábio Akira e a todos meus professores do Programa de Ciência e Tecnologia da Madeira pelos ensinamentos que me auxiliaram na execução desse trabalho.

A todos integrantes do NEPAM, em especial Ana Carolina Furtini por toda ajuda, trocas de experiências e amizade.

A todos colegas do PPCTM, em especial Patrícia Leonídia e Jhennyfer Nayara, por todos os momentos compartilhados.

Aos meus queridos amigos que mesmo de longe estiveram comigo nessa jornada, em especial Emannelly Amaral, Lucas Verciane e Ana Clara.

Ao Núcleo de Estudos em Painéis de Madeira (NEPAM).

À Universidade Federal de Lavras e ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da madeira pela estrutura e suporte técnico e científico.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro (código de financiamento 001).

## RESUMO

Devido aos efeitos indesejáveis e degradação da qualidade do ar provocados por adesivos de base petrolífera, há o interesse por desenvolver adesivos naturais. O cardanol, derivado do líquido da casca da castanha do caju (LCC), é um produto natural com potencial de utilização na confecção de adesivos, devido a constituição química e sua posição de dupla ligação que permite inúmeras funcionalizações. Além disso, a adição de nanoestruturas de lignina no adesivo pode potencializar as propriedades de colagem. O objetivo do trabalho foi analisar a influência de diferentes concentrações de nanoestruturas de lignina ao adesivo cardanol-formaldeído. Os painéis foram colados com lâminas de *Pinus oocarpa* e adesivos de gramatura de 280 g/m<sup>2</sup> com adição de nanoestruturas de lignina em 0, 1, 2 e 3%. O ciclo de prensagem foi de 1,0 MPa à 160°C em prensa hidráulica e, posteriormente, os painéis foram aclimatados, para em seguida serem confeccionados corpos de prova para os ensaios. Os testes físico-mecânicos realizados nos painéis foram: densidade aparente, umidade na base seca, absorção total de água, cisalhamento na linha de cola na condição (seca, úmida e pós fervura), ensaio de flexão com avaliação do módulo de elasticidade e de ruptura e teste de combustibilidade. Os painéis compensados produzidos com o adesivo de líquido da casca de castanha de caju à base de cardanol modificado com nanoestruturas de lignina apresentaram resultados superiores em todos os testes físico-mecânicos, exceto para o MOE e MOR paralelo e para absorção total de água. Para essas propriedades a adição de nanoestruturas de lignina não resultou em alterações nos valores obtidos. Em todos os tratamentos a resistência ao cisalhamento na linha de cola com 0% de nanoestrutura de lignina foi inferior e apresentou diferença estatística aos demais que foram iguais entre si. O menor valor foi de (0,64 MPa) pós fervura, com 0% de nanoestrutura de lignina, não atendendo a norma EN 314-2 de 1993 com mínimo de 1 MPa. Os demais tratamentos foram superiores a 1 MPa. Além disso, os resultados encontrados permitem afirmar que as nanoestruturas de lignina proporcionaram aos painéis melhor comportamento à chama adequando-os a utilização na construção civil.

**Palavras-chave:** Painéis reconstituídos de madeira. Nanotecnologia. Resíduo.

## ABSTRAT

Due to the undesirable effects and degradation of air quality caused by oil-based adhesives, there is interest in developing natural adhesives. Cardanol, derived from cashew nut shell liquid (LCC), is a natural product with potential use in the manufacture of adhesives, due to its chemical constitution and its double bond position, which allows for numerous functionalizations. Furthermore, the addition of lignin nanostructures in the adhesive can enhance the bonding properties. The objective of this work was to analyze the influence of different concentrations of lignin nanostructures on cardanol-formaldehyde adhesive. The panels were glued with *Pinus oocarpa* blades and 280 g/m<sup>2</sup> adhesives with the addition of lignin nanostructures at 0, 1, 2 and 3%. The pressing cycle was 1.0 MPa at 160°C in a hydraulic press and, subsequently, the panels were acclimatized, to then be made of test specimens for the tests. The physical-mechanical tests carried out on the panels were: apparent density, humidity on a dry basis, total water absorption, shearing in the glue line in the condition (dry, wet and post-boiling), flexion test with evaluation of the modulus of elasticity and rupture and combustibility test. Plywood panels produced with cardanol-based cashew nut shell liquid adhesive modified with lignin nanostructures showed superior results in all physical-mechanical tests, except for the parallel MOE and MOR and for total water absorption. For these properties, the addition of lignin nanostructures did not change the values obtained. In all treatments, the shear strength in the glue line with 0% lignin nanostructure was lower and showed statistical difference to the others that were equal to each other. The lowest value was (0.64 MPa) after boiling, with 0% lignin nanostructure, not meeting EN 314-2 of 1993 with a minimum of 1 MPa. The other treatments were higher than 1 MPa. In addition, the results found allow us to state that the lignin nanostructures provided the panels with better flame behavior, making them suitable for use in civil construction.

**Keywords:** Reconstituted wood panels. Nanotechnology. Wastes.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Principais produções mundiais de painéis de madeira, 2021 (milhões de m <sup>3</sup> ) .....	13
<b>Figura 2.</b> Laminação cruzada em número ímpar de camadas.....	14
<b>Figura 3.</b> Principais componentes do LCC .....	18
<b>Figura 4.</b> Reação do adesivo cardanol-formaldeído.....	19
<b>Figura 5.</b> Unidades fenilpropanóides principais da lignina: (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool-coniferílico e (c) álcool-sinapil.....	20
<b>Figura 6.</b> Produção dos painéis compensados.....	37
<b>Figura 7.</b> Valores percentuais dos teores de extrativos totais, lignina insolúvel, cinzas e holocelulose para a madeira de <i>Pinus oocarpa</i> .....	40
<b>Figura 8.</b> Absorção de água após 2 e 24 horas dos painéis em função da adição de nanoestruturas de lignina ao adesivo cardanol-formaldeído.....	43
<b>Figura 9.</b> Resultados do teste de resistência ao cisalhamento à seco, úmido e pós fervura.....	44
<b>Figura 10.</b> Percentagem de falha nas condições seca, úmida e pós fervura.....	46
<b>Figura 11.</b> Módulo de elasticidade em flexão estática no sentido paralelo e perpendicular da grã.....	47
<b>Figura 12.</b> Módulo de ruptura em flexão estática no sentido paralelo e perpendicular da grã.....	48
<b>Figura 13.</b> Relação de massa e tempo de combustão de painéis compensados produzidos com cardanol-formaldeído modificado com nanoestrutura de lignina.....	49
<b>Figura 14.</b> Variações na perda de massa em função do tempo de combustão de painéis compensados produzidos com cardanol-formaldeído modificado com nanoestrutura de lignina.....	50
<b>Figura 15.</b> Variação de temperatura durante o teste de combustibilidade de painéis compensados produzidos com cardanol-formaldeído modificado com nanoestrutura de lignina.....	51



## **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Propriedades físicas e mecânicas.....	38
--	----

## SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE.....	10
<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>13</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>13</b>
3.1. Painéis de madeira reconstituída .....	13
3.2. Adesão e fatores que afetam a sua qualidade.....	15
3.3. Adesivos sintéticos .....	16
3.3.1 Fenol-formaldeído .....	16
3.4. Adesivos naturais.....	17
3.4.1 Cardanol.....	18
3.4.2 Nanopartículas de lignina.....	20
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	22
REFERÊNCIAS .....	23
SEGUNDA PARTE.....	31
Resumo.....	32
Abstract.....	33
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
2.1. Aquisição e preparo de matérias-primas.....	35
2.2. Caracterização física e química do material lignocelulósico.....	36
2.3. Síntese e caracterização do adesivo cardanol-formaldeído.....	36
2.4. Produção de painéis compensados.....	37
2.5. Avaliação física e mecânica dos painéis compensados.....	38
2.6. Delineamento experimental e análise estatística dos dados.....	39
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
3.1. Caracterização física e química do material lignocelulósico.....	39
3.2. Caracterização do adesivo.....	41
3.3. Propriedades físicas e mecânicas dos painéis compensados.....	42
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>52</b>
REFERÊNCIAS.....	53

## **PRIMEIRA PARTE**

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Por meio de elementos de madeira de diferentes formatos e tamanhos é possível gerar novos produtos por meio de sua reconstituição. Para isso, faz-se a utilização de adesivos juntamente com métodos e processos apropriados para cada tipo de produto, aplicação e uso final (IWAKIRI et al., 2020). A milhares de anos os adesivos utilizados eram de origem biológica (lama, argila, cera, resina e sangue de animais) e com o surgimento das máquinas de beneficiamento de madeira e a produção de compensados, sua utilização aumentou. A partir de então houve um progresso gradativo com o desenvolvimento da química de materiais na produção e aperfeiçoamento de novos adesivos para madeira, dando origem aos adesivos sintéticos (IWAKIRI et al., 2020).

Dentre esses adesivos a grande maioria usados em compósitos de madeira compensada são à base de formaldeído, como fenol-formaldeído (FF), ureia-formaldeído (UF) e adesivo de melamina-formaldeído (MF) devido às suas excelentes propriedades de adesão (ZENG et al., 2022). Dentre esses adesivos poliméricos, o FF tem sido amplamente utilizado para produzir diferentes compósitos de madeira, como compensados, painéis de fibras e aglomerados (LIAO et al., 2019; MILI et al., 2022).

No entanto, a principal desvantagem desses adesivos está relacionada aos seus efeitos indesejáveis e degradação da qualidade do ar, principalmente com a emissão de formaldeído livre (SELAKJANI et al., 2021). Além disso, a exposição ao formaldeído por meio do contato regular em ambientes internos causa impactos negativos à saúde humana, sendo ele classificado como cancerígeno pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) (RAYDAN et al., 2021; KHANJANZADEH et al., 2019).

Dessa forma, a emissão de formaldeído, o esgotamento dos recursos petrolíferos e a crescente atenção das pessoas à proteção ambiental levaram à demanda por adesivos feitos de recursos biológicos renováveis (CHEN et al., 2019; WANG et al., 2022). Nesse contexto, o cardanol é um produto com grande potencial de utilização na confecção de adesivos. O cardanol é um conhecido recurso orgânico renovável e subproduto não nocivo da indústria do caju, feito a partir de resíduos agrícolas retirados da casca da castanha de caju por um método de destilação comercialmente viável (WANG et al., 2021a; WANG et al., 2021b).

Em comparação aos derivados fenólicos similares, o cardanol possui um anel benzênico rígido, bem como uma longa e flexível cadeia alquil hidrofóbica com múltiplas ligações insaturadas. Sua volatilidade e viscosidade são baixas, tornando-se uma escolha adequada para preparar diluentes reativos de resina epóxi à base de petróleo (WANG et al., 2019a; WANG et al., 2019b). Além de seus benefícios estruturais e natureza renovável, seu baixo custo e falta de toxicidade os tornam candidatos atraentes sobre produtos petrolíferos (BO et al., 2020; BO et al., 2018).

Da mesma forma, a lignina surgiu como um material vantajoso para o desenvolvimento de produtos baratos, biodegradáveis e ecologicamente corretos (TORRES et al., 2020; YU et al., 2022). A natureza fenólica e a presença de vários grupos funcionais (OH, COOH, OCH<sub>3</sub> e C=O) na lignina levantam a possibilidade de valorizá-la em diversos campos, como para adesivos de madeira (GENDRON et al., 2022). Na biomassa, a lignina serve como cola natural que mantém as fibras celulósicas dentro da estrutura da planta, conferindo-lhe rigidez e resistência, ao mesmo tempo que proporciona o transporte de água e a protege da degradação ambiental (MILI et al., 2022). Dada a alta similaridade estrutural da lignina com os fenóis, a lignina é um polifenol biológico ideal para deslocar fenóis em matrizes FF e fazer ligações cruzadas com formaldeído a partir das posições aromáticas livres C3 e C5, presentes principalmente nas unidades H e G (KALAMI et al., 2018; YOUNESI-KORDKHEILI et al., 2021).

No entanto, o uso direto da lignina em adesivos comerciais, como o fenol-formaldeído requer alto tempo e temperatura de prensagem em razão de sua baixa reatividade e gera prejuízos a resistência dos painéis como no trabalho de Luckman (2021) em que a adição percentual gradativa das ligninas à UF prejudicou a estabilidade dimensional e as propriedades de resistência e rigidez dos painéis. Com isso o uso da lignina sem modificação não é comercialmente vantajoso para esta aplicação (HU et al., 2011). Dessa forma, uma nova abordagem é vista a partir da obtenção de nanoestruturas de lignina, pois possuem elevada área superficial e quando misturada a polímeros, interagem intimamente com a matriz polimérica podendo aumentar significativamente o desempenho mecânico, estabilidade térmica e propriedades de barreira do compósito final, comparado a lignina sem nano particularização (NAIR et al., 2014).

Mediante o exposto, e enfatizando a pertinência de estudos que salientam a importância da utilização de produtos naturais na constituição de adesivos, o trabalho tem o

objetivo de analisar a influência de diferentes concentrações de nanoestruturas de lignina ao adesivo cardanol-formaldeído.

## 2. OBJETIVO GERAL

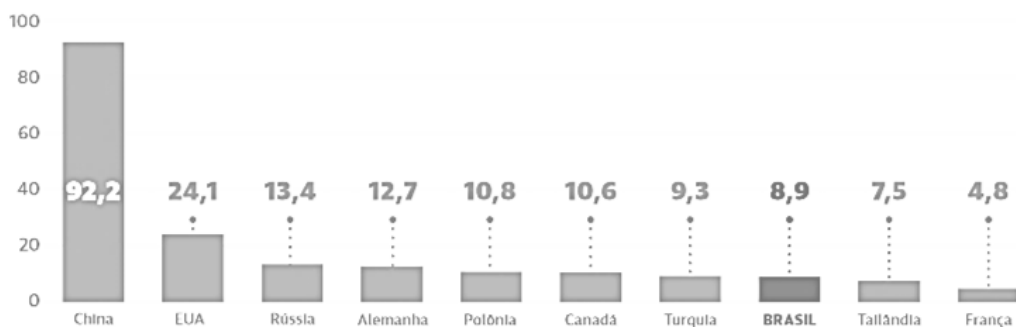
Analisar a influência da adição de diferentes concentrações de nanoestruturas de lignina ao adesivo à base de cardanol para produção de painéis compensados com lâminas de *Pinus oocarpa*.

## 3. REFERENCIAL TEÓRICO

### 3.1. Painéis de madeira reconstituída

O Brasil está entre os destaques mundiais na fabricação de painéis de madeira reconstituída (Figura 1) a partir de árvores plantadas. Isso se deve aos frequentes investimentos em tecnologia e automação das empresas e processos produtivos, além das melhores práticas e operações florestais. O país possui 9 milhões de hectares plantados de eucalipto, pinus e outras espécies com 6% destinados a painéis de madeira reconstituídos e pisos laminados (IBÁ, 2021).

Figura 1- Principais produções mundiais de painéis de madeira, 2021 (milhões de m<sup>3</sup>).



Fonte: FAO (2020).

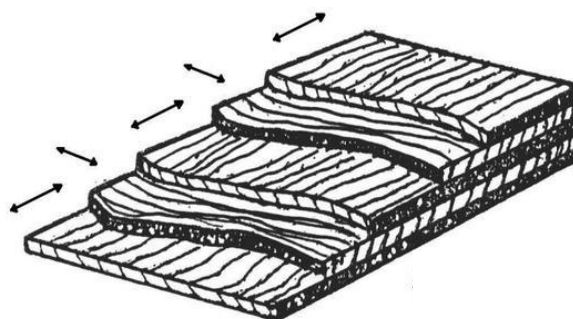
Os painéis de madeira podem ser descritos como produtos compostos de elementos de madeira como lâminas, sarrafos, partículas e fibras, adquiridos por meio da redução da madeira sólida e reconstituídos a partir de ligação adesiva (IWAKIRI et al., 2020). A produção e uso dos painéis compensados em escala industrial teve início no século XX nos Estados Unidos e, a partir de então, foi crescente o seu desenvolvimento. Os compensados são painéis fabricados com base no princípio da laminação cruzada por meio da colagem de lâminas em número ímpar de camadas, com direção da grã perpendicular entre as camadas adjacentes (Figura 2) (IWAKIRI et al., 2020).

A espécie de madeira utilizada na produção de um painel compensado responde pelas características e propriedades tecnológicas do produto final interferindo nas propriedades de colagem, estabilidade dimensional e resistência mecânica (BALDWIN, 1981; SELLERS Jr., 1985). Dentre as espécies conhecidas como pinus, o *Pinus oocarpa* se encontra entre as espécies de pinus tropicais que apresentam os maiores valores médios de propriedades mecânicas, sendo uma das mais indicadas para aplicações que requeiram maior resistência e rigidez como em painéis compensados (TRIANOSKI et al., 2014).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada – ABIMCI (2019), o Brasil é um tradicional “player” produtor de compensado de *Pinus* com expressivo direcionamento do produto ao mercado exportador devido não apenas à adaptação da espécie às condições edafoclimáticas das regiões, mas a sua melhor aceitação pela indústria madeireira no beneficiamento de produto. Além disso, o Brasil está entre os principais exportadores de compensados tropicais (ITTO, 2020). A madeira compensada encontra uso crescente em diversas aplicações, desde móveis, pisos e embalagens de produtos de alto valor agregado, construção civil e sistemas construtivos. As exportações de compensados tropicais aumentaram ano a ano entre 2015 e 2018, porém caiu para 6,4 milhões de m<sup>3</sup> em 2019 e 5,7 milhões de m<sup>3</sup> em 2020 (ITTO, 2020).

As aplicações dos painéis compensados variam principalmente em decorrência do adesivo utilizado. Os painéis produzidos com adesivo fenólico de fenol-formaldeído são mais usuais na construção civil, como formas de concreto, pisos e cercas, entre outros, enquanto as chapas produzidas com adesivo ureia-formaldeído são destinadas, normalmente, na produção de móveis, constituinte de divisórias ou outras aplicações de uso interior (CUNHA et al., 2016).

Figura 2- Laminação cruzada em número ímpar de camadas.



(IWAKIRI et al., 2020)

### 3.2. Adesão e fatores que afetam a sua qualidade

A adesão é um fenômeno físico-químico que presume um mecanismo de interação entre superfícies sólidas e uma segunda fase, que se constitui de partículas individuais como moléculas, gotas, pó ou ainda de uma película contínua, líquida ou sólida (IWAKIRI et al., 2020). A penetração do adesivo na madeira envolve a capacidade em preencher os vazios da superfície (lumes) ou penetrar na própria parede celular (KAMKE; PARIS, 2015).

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

Diversas características da madeira e do adesivo influenciam na adesão, dentre eles, as propriedades físicas da madeira, como densidade, extrativos e cinzas (IWAKIRI et al., 2020). A adesão de madeiras de densidade elevada é difícil, devido a menor porosidade, ou seja, à maior espessura de parede e menor lume celular, dificultando a penetração do adesivo à profundidade de uma ou duas células; além disso, o maior teor de extrativos, afeta a molhabilidade da superfície da madeira e as características de fluxo, penetração e cura do adesivo (FOREST PRODUCTS SOCIETY, 2010).

Além das características da madeira, a qualidade de adesão também pode ser afetada pelo tipo de adesivo e outros fatores relacionados ao processo (tempo de cura e pressão de colagem, por exemplo) (NASCIMENTO et al., 2013). Assim, os adesivos são selecionados pela sua classe de uso, definida pelas condições climáticas, espécie de madeira, tipo de preservativo, além dos métodos de fabricação, de modo a obter juntas duráveis e resistentes (CAVALHEIRO, 2014).

Segundo Carrasco (1989) para diferentes espécies de madeira, a pressão de colagem ideal varia entre 0,55 e 0,65 MPa ou 5,6 e 6,6 kgf cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Outros autores estudaram três níveis de pressão diferentes e observaram um aumento na resistência ao cisalhamento, para madeiras de *Pinus* e *Corymbia citriodora*, até a pressão 1,0 MPa (10,2 kgf cm<sup>-2</sup>), seguido de uma queda para pressões superiores (NASCIMENTO et al., 2002). Segundo Forest Products Society (2010), para madeiras mais densas, maior pressão é requerida para aumentar a penetração do adesivo.



### 3.3. Adesivos sintéticos

A indústria de compósitos de madeira depende fortemente do uso de adesivos sintéticos como adesivos para produtos cimentícios, e para a maioria dos painéis à base de madeira do mercado (DAZMIRI et al., 2019). Entre esses produtos de madeira reconstituídos, o compensado é um dos produtos mais produzidos comercialmente e sua produção global aumentou de 49 milhões de m<sup>3</sup> em 1993 para 107 milhões de m<sup>3</sup> em 2019 (FAO, 2021).

Os adesivos sintéticos utilizados na indústria de painéis à base de madeira pertencem principalmente aos tipos à base de formaldeído: fenol-formaldeído (FF) desenvolvida em 1929, ureia-formaldeído (UF) em 1931 e melamina-ureia-formaldeído (MUF) no final dos anos 30 (IWAKIRI et al., 2020; SALEM et al., 2013; ZHANG et al., 2018).

Esses adesivos sintéticos são produzidos principalmente a partir de materiais à base de petróleo. Entre eles, o fenol-formaldeído, é um dos adesivos cruciais em várias aplicações de campo, como indústria de madeira, aeroespacial e microeletrônica (AMRAN et al., 2015; GRANADO et al., 2020; PAYSEPAR et al., 2020).

Sua ampla utilização se baseia no fato de que esses adesivos apresentam propriedades versáteis como flexibilidade, baixo custo, alta estabilidade térmica, resistência à água e química. No entanto, as emissões de formaldeído durante sua produção e uso associado à sua formulação à base de fósseis têm despertado o interesse em alternativas ambientalmente sustentáveis e seguras (SALEM et al., 2013; ZHANG et al., 2018).

#### 3.3.1 Fenol-formaldeído

O fenol é um composto de anel fenil aromático com um grupo hidroxila (ligação simples OH) e tem a fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. Os adesivos fenólicos são polímeros termofixos que curam pela reação de formaldeído e fenol em ambientes alcalinos ou ácidos (TALABI, 2020). O formaldeído é uma molécula muito reativa. É um dipolo com uma densidade eletrônica mais baixa no átomo de carbono que reage prontamente com átomos com uma densidade eletrônica mais alta. O grupo metilol resultante pode formar uma ligação cruzada com outra molécula pela perda de água (SOLT et al., 2019).

O formaldeído é muito volátil e tem um odor desagradável que irrita os olhos e as fossas nasais e pode dar origem a outros problemas de saúde (RESMI et al., 2015). A principal desvantagem desses adesivos está relacionada aos seus efeitos indesejáveis, principalmente a

emissão de formaldeído (SELAKJANI et al., 2021). Sendo esse, classificado como cancerígeno.

Segundo Fleischer e Marutzky (2000), a emissão de formaldeído está relacionado à fracas ligações presentes no adesivo já polimerizado, em que o adesivo é degradado em fragmentos menores por clivagem das ligações de metileno e metileno-éter. Os grupos hidroximetil terminais resultantes podem se dissociar em formaldeído e derivados de fenol, e é daí que ocorre a liberação de formaldeído para o meio. Outro possível mecanismo de degradação é a separação de uma amina e formação de um ácido carbâmico intermediário. Além disso, existem fatores externos ao material, que também podem influenciar nas emissões de formaldeído, dentre os quais destacam-se a temperatura ambiente, a umidade relativa, a taxa de circulação de ar, o impacto direto do sol e a área exposta de material (WOLKOFF, NIELSEN, 2010; CARVALHO et al., 2012).

Nesse contexto, inúmeros estudos têm se concentrado na redução da liberação de formaldeído por meio de diversas abordagens, incluindo o uso de acrilamida, glicidil e melamina ou o uso de biopolímeros naturais como substituição do formaldeído em adesivos de madeira (KHANJANZADEH et al., 2019; CLAESSENS et al., 2016).

Com isso, estudando as propriedades físico-químicas de ligninas alcalinas de diferentes resíduos agroindustriais e seu uso em adesivos fenol-formaldeído, Mennani (2022) observou que a emissão de formaldeído da madeira compensada diminuiu notavelmente em até 20% quando a lignina foi incorporada à matriz fenol-formaldeído. Com isso, necessitando de mais estudos com materiais naturais que possuam os mesmos efeitos positivos. Já que, mesmo com as emissões reduzidas, o excesso de formaldeído que não reagir continuará a ser liberado dos produtos aplicados mesmo após a conclusão do processo de fabricação, resultando em potencial poluição do ambiente interno (RESMI et al., 2015).

### **3.4 Adesivos naturais**

A colagem adesiva de madeira maciça e partículas de madeira de vários tamanhos é o fator chave para a formação de produtos de madeira modernos e funcionais, sejam eles usados para construção, móveis ou outras aplicações (STOECKEL et al., 2013). Durante séculos, a madeira foi colada usando adesivos de base biológica e, posteriormente, surgiram os adesivos sintéticos e gradualmente assumiram o controle no século XX, pois eram tipicamente

considerados mais eficazes, mais econômicos e mais estáveis para uso em ambientes úmidos, a exemplo do fenol-formaldeído e ureia-formaldeído (FRIHART, 2015).

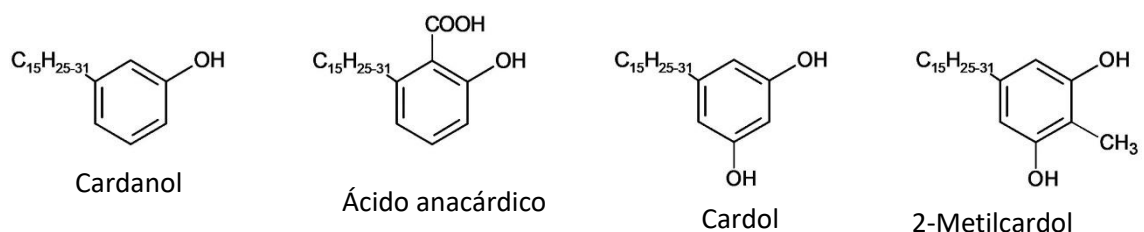
Apesar das atividades substanciais nas últimas décadas para reduzir significativamente as emissões de formaldeído de compósitos à base de madeira, restrições ainda mais fortes são altamente prováveis, com isso, pode ser um cenário futuro a proibição completa de formaldeído adicionado para aplicações internas, juntamente com uma tendência de substituir adesivos convencionais por adesivos de base biológica (FERDOSIAN et al., 2017).

Dessa forma, surge a necessidade de estudar produtos biológicos com potencial de substituição total ou parcial da resina fenol-formaldeído, a exemplo do cardanol e da lignina.

### 3.4.1 Cardanol

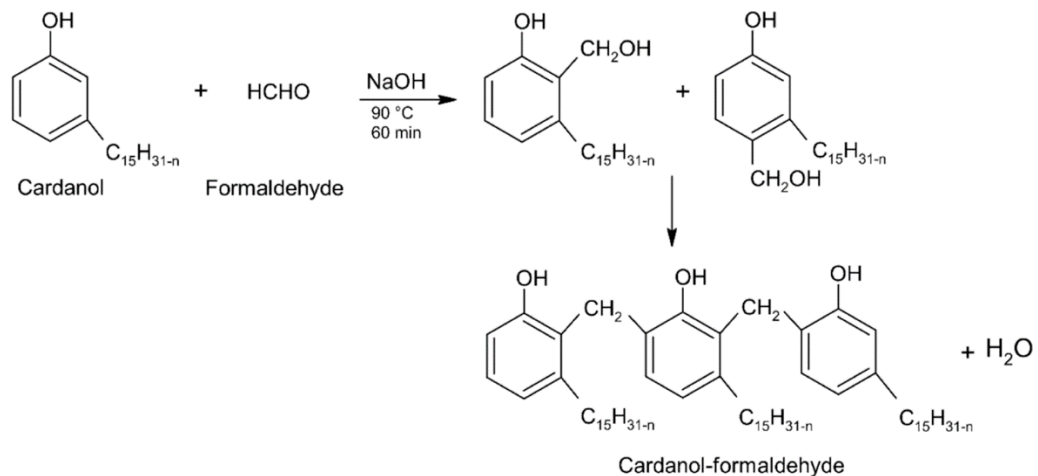
O cardanol é um fenol de base biológica proveniente do líquido da casca da castanha de caju (LCC) comercialmente disponível (CAILLOL, 2018; IKE et al., 2021). O LCC é extraído do fruto da castanha de caju, resíduo da indústria alimentícia e é considerado um recurso de base biológica muito promissor devido às suas características estruturais únicas, disponibilidade abundante e baixo custo (CAILLOL, 2020). O líquido da casca da castanha de caju é atrativo como recurso renovável, pois não é fonte de alimento ao contrário de muitos óleos de sementes, e é composto por uma pequena família de alquil/alquenilfenóis (ácido anacárdico, cardol, cardanol e 2-metilcardol) (Figura 3). Além disso, é um subproduto da indústria da castanha de caju, onde a amêndoa é de interesse primário e a casca é tecnicamente resíduo da cadeia produtiva.

Figura 3 Principais componentes do LCC.



Fonte: Kalita et al., 2022

Figura 4 – Reação do adesivo cardanol-formaldeído



Fonte: Faria., et al (2023)

A partir do tratamento térmico do LCC, o principal constituinte (ácido anacárdico) é descarboxilado em cardanol (IONESCU et al., 2012). O Cardanol é uma mistura de 3-n-pentadecilfenol, 3-(n-pentadeca-8-enil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,11-dienil) fenol, 3-(n-pentadeca-8,11,14-trienil) fenol, e é o principal componente do LCC técnico (AMORATI, 2001; MORAIS, 1994; MELE et al., 2008).

O caráter fenólico do cardanol e as insaturações em sua cadeia lateral alquil hidrofóbica chamam atenção pelas diversas modificações químicas possíveis que permitem, tornando-o um importante material de partida reativo com potenciais aplicações industriais como antioxidantes (Feng et al., 2017), plastificantes (Greco et al., 2017), retardadores de chama (Ecochard et al., 2019) e adesivos (Figura 4) (Kumar et al., 2018).

Os adesivos contendo cardanol podem ser usados para uma ampla gama de compósitos à base de madeira ecologicamente corretos (aglomerados, painéis de fibra, ou laminados de madeira) com altas propriedades físicas e mecânicas (SHISHLOV et al., 2014).

A alta reatividade do cardanol nas posições orto e para do anel aromático, as reações de substituição eletrofílica e a presença de grupos insaturados no substituinte alquila o torna adequado para a síntese de derivados bromados como matéria-prima. Além disso, a maior capacidade de penetração do cardanol na estrutura da madeira abre perspectivas para o uso de seus derivados bromo como retardantes de chama para materiais de madeira (madeira maciça, aglomerados e fibras, laminados de madeira, etc.) (SHISHLOV et al., 2014). Com isso, Shishlov (2017) estudou adesivos de poliuretanos (PU) de resinas novolac contendo cardanol

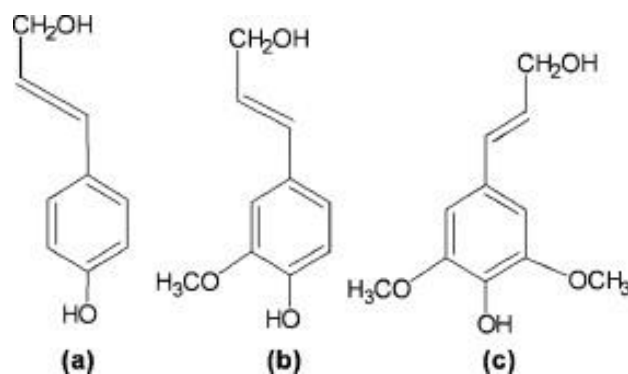
(CNR) à base de bromo e observou aquisição de um aglomerado resistente à umidade com boas propriedades ignífugas e baixa emissão de formaldeído.

Substituindo a ureia formaldeído por cardanol em aglomerados, Corrêa Furtini et al., (2022) observou que no teste de combustibilidade, aumentos de até 60% de cardanol retardaram eficientemente a combustão das placas, além disso a análise conjunta de todos os resultados mostrou que é possível uma substituição máxima de UF por cardanol de 5%, já que nessa situação as propriedades das placas atingiram as normas. Em outro trabalho, Faria et al., (2023) observou que o adesivo cardanol-formaldeído promoveu redução de 93% na emissão de formaldeído.

### 3.4.2 Nanopartículas de lignina

A lignina é uma macromolécula reticulada que consiste em unidades de fenilpropano iniciadas a partir de três precursores de álcoois aromáticos chamados monolignóis (álcoois p-cumarílicos, coniferílicos e sinapílicos) (Figura 5) (GE et al., 2018). Em decorrência de sua posse de grupos hidroxila alifáticas, a lignina pode ser usada como componente de adesivos de madeira, podendo reagir com um aldeído, tanino, fenol e isocianato por aquecimento em condições alcalinas para produzir resinas policondensadas (BALLERINI et al., 2005; El MANSOURI et al., 2007).

Figura 5- Unidades fenilpropanóides principais de lignina: (a) álcool p-cumarílico, (b) álcool-coniferílico e (c) álcool-sinapil.



Fonte: Mohamad et al., 2011.

A grande maioria dos estudos com adição de lignina ao adesivo para produção de painéis, estão relacionados com a modificação do adesivo fenol-formaldeído e com adesivo

ureia-formaldeído modificada com tanino e lignossulfonato de amônio (CARVALHO et al., 2014; FREITAS; LENZ, 2019;).

A partir da produção de compensados com adição de lignina Kraft, De Magalhães (2019) observou que a viscosidade dos adesivos contendo a lignina modificada foi maior do que a viscosidade do adesivo de lignina sem alteração, indicando que a modificação da lignina pode ter promovido um aumento de sua reatividade. Sendo indicado a utilização do adesivo fenol-formaldeído com adição de lignina Kraft *in natura* na produção de painéis compensados, devido principalmente, a manutenção das propriedades físicas e mecânicas quando comparado com aqueles produzidos a partir de lignina tratada termicamente e com dicromato de potássio.

Por outro lado, Luckman (2021) testou com a adição simples das ligninas à ureia-formaldeído e observou gerou prejuízo nas etapas de cura, quando incorporados aos painéis aglomerados. Dessa forma, apesar das similaridades com o fenol, a lignina apresenta grupos de metil ligados ao anel aromático que dificultam ou, até impossibilitam, a ligação química com outros compostos. Segundo Asmadi (2017) mesmo após as modificações ocorridas na sua estrutura durante a polpação e em razão dessa baixa reatividade, atualmente não é possível a substituição completa do fenol por lignina, uma vez que a qualidade do adesivo seria bastante inferior ao exigido pelo mercado (PANG et al., 2017).

Com isso, um método para melhorar a reatividade da lignina pode ser o uso de nanoestruturas de lignina. Os adesivos que recebem reforços em nanoescala são constituídos por uma matriz polimérica com pelo menos uma partícula de dimensão nanométrica (DA SILVA, 2014). A nanoestrutura de lignina tem vantagens importantes, tais como melhorar sua incorporação e dispersão em polímeros e possuir maior atividade antioxidante, devido ao aumento da área superficial, quando comparada à lignina em escala macro (YEARLA; PADMASREE, 2016; NAIR et al., 2014). Além disso, as nanoestruturas possuem grupos funcionais que podem ser quimicamente modificados, elevando significativamente o seu potencial de aplicação (FIGUEIREDO et al., 2018).

Diversos estudos confirmaram que as propriedades mecânicas do adesivo são significativamente melhoradas com a adição de cargas em nano escala, devido à grande área de superfície do reforço e sua capacidade de intertravamento com polímero (JANG et al., 2015). Com isso, o avanço da nanotecnologia ocorreu devido a mudança das propriedades físico-químicas em decorrência da redução da escala e consequente aumento da sua área superficial (FECHINE, 2020).

Reconhecendo que o polímero de lignina pode ser facilmente automontado, pesquisadores tem interesse na preparação de nanoestruturas à base de lignina (SIDDIQUI et al., 2020). A partir disso, Chen (2019) substituindo parcialmente o fenol usando lignina em nanoescala como matéria-prima combinado com formaldeído em compensados, observou que a emissão de formaldeído preparado a partir de 40% de nanolignina foi de  $0,40 \text{ mg L}^{-1}$ , abaixo do padrão. Além disso, a resistência de união foi de  $1,30 \pm 0,08 \text{ MPa}$ , sendo 1,85 vezes o padrão nacional de compensado.

Alguns estudos, principalmente com nanocristais de celulose, observaram ainda melhoria no desempenho de colagem como redução de fissuras presentes na linha de cola e aumento na resistência ao cisalhamento, redução do tempo de cura, menor absorção de água, dentre outras (KHANJANZADEH et al., 2019). A rota de uso da lignina em nanoescala em fenólicos ainda é pouco explorada, a partir do uso do adesivo resol fenol-formaldeído a granel incorporada com micro lignina (LMP) e nanoestrutura de lignina (LNP) contendo duas quantidades em peso (5% e 10%) observou aumento da resistência adesiva e resistência ao cisalhamento quando 5% em peso de lignina foi adicionado (YANG et al., 2018).

Com isso, apesar do uso de adesivos reforçados com nanoestruturas de lignina apresentar propriedades mais favoráveis em diferentes aplicações com melhoria no comportamento mecânico e térmico há necessidade de mais estudos afim de observar seu potencial na constituição adesiva, na resistência de painéis e na emissão de formaldeído.

#### **4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A produção de adesivos naturais tem sido tema de pesquisa nos últimos anos, mas ainda assim, há poucos trabalhos envolvendo cardanol-formaldeído e nanoestruturas de lignina. Com isso, reafirma-se a necessidade de estudos que busquem desenvolver adesivos naturais a base de cardanol, bem como a pesquisar os benefícios da adição de nanoestruturas de lignina na resistência físico-mecânica de painéis de madeira.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9484**: compensado: determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro, 2 p. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 31.000.05.001/2**: chapas de madeira compensada. Rio de Janeiro, 2001.
- ALMEIDA, N. F.; MORI, F. A.; GOULART, S. L.; MENDES, L. M. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. **Sci. For.**, v. 38, n. 87, p. 401-408, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853**: Madeira – Determinação do material solúvel em etanol-tolueno e em diclorometano e em acetona. Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989**: Pasta celulósica e madeira – Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: Madeira – Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999**: Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira – Determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 °C. Rio de Janeiro, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-9534**: Chapas de madeira compensada: determinação da resistência da colagem ao esforço de cisalhamento. Rio de Janeiro, 1986.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D5582-14**: standard test method for determining formaldehyde levels from wood products using a desiccator. West Conshohocken, 2014.
- Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada – ABIMCI- [https://abimci.com.br/wp-content/uploads/2021/08/Estudo-\\_Setorial-\\_Abimci\\_2019\\_ versao\\_portugues.pdf](https://abimci.com.br/wp-content/uploads/2021/08/Estudo-_Setorial-_Abimci_2019_ versao_portugues.pdf) acesso em 11/01/2023 as 13:30 h
- AMORATI, R.; PEDULLI, G. F.; VALGIMIGLI, L.; ATTANASI, O.A.; FILIPPONE, P.; FIORUCCI, C.; SALADINO, R. Absolute rate constants for the reaction of peroxy radicals with cardanol derivatives. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**: 2142, 2001.
- AMRAN, U. A.; ZAKARIA, S.; CHIA, C. H.; JAAFAR, S. N. S.; ROSLAN, R.; Propriedades mecânicas e absorção de água do compósito de elastômero biofenólico (BPE) reforçado com fibra de vidro; **Ind. Culturas Prod.**, 72, págs. 54 – 59, 2015.
- ASMADI, M.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Characteristics of softwood and hardwood pyrolysis in an ampoule reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 523-535, 2017.
- BALLERINI, A.; DESPRES, A. E.; PIZZI, A. "Adesivos de tanino-glioxal não tóxicos e de emissão zero para painéis de madeira", **Holz Als Roh-Und Werkstoff** 63(6), 477-478, 2005.



- BALDWIN.; JACK, A.; PHILLIPS.; MARK, M.; TERLEVICH, R. Classification parameters for the emission-line spectra of extragalactic objects. Publications of the **Astronomical Society of the Pacific**, v. 93, n. 551, p. 5, 1981.
- BENHAMOU, A. I. T.; BOUSSETTA, A.; KASSAB, Z.; NADIFIYINE, M.; SALIM, M. H.; GRIMI, N.; ACHABY, M.; EL MOUBARIK, A.; Investigando as características do subproduto de sementes de cacto e seu uso como novo enchimento em adesivo de madeira de fenol formaldeído **Int. J. Ades. Ades.**, 110, Artigo 102940, 10.1016/j.ijadhadh.2021.102940, 2021.
- BO, C.; HU, L.; CHEN, Y.; YANG, X.; ZHANG, M.; ZHOU, Y. Síntese de um novo composto à base de cardanol e produção ambientalmente sustentável de espuma fenólica **J. Mater. Sci.**, 53 (15), pp. 10784 – 10797. 2018.
- BO, C.; SHI, Z.; HU, L.; PAN, Z.; HU, Y.; YANG, X.; JIA, P.; REN, X.; ZHANG, M.; ZHOU, Y. Precursores à base de P, Si e N derivados de cardanol para desenvolver espuma fenólica retardante de chama **Sci. Rep.**, 10 (1), Artigo 12.082, 2020.
- CAILLOL, S.; Cardanol: um bloco de construção promissor para polímeros e aditivos de base biológica atual Opinião. Sustentação Verde. **Química**, 14, págs. 26 – 32, 2018.
- CAILLOL, S.; Le Cardanol: De l'huile de Coque de Noix de Cajou à La Chimie Verte. **Tecnologia l'ingénieur Chim. verte**, pp. 1 – 16 CHV4023, 2020.
- CARVALHO, A. G.; LELIS, R. C. C.; NASCIMENTO, A. M. Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, 24(2), 479-489, 2014.
- CAVALHEIRO, R. S. Madeira Laminada Colada de Schizolobium amazonicum Herb. (Paricá): Combinação Adesivo/tratamento preservante. 103p. **Dissertação** (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014. DOI 10.11606/D.18.2014.tde-07102014-143850. Acesso em: 2023-02-20. 2014a.
- CARVALHO, L.; MAGALHÃES, F.; FERRA, J. Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels- Testing Methods and Industrial Perspectives. **Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role in Polymerization**, p. 73-107, 2012.
- CHEN, Y.; GONG, X.; YANG, G.; LI, Q.; ZHOU, N. Preparation and characterization of a nanolignin phenol formaldehyde resin by replacing phenol partially with lignin nanoparticles. **RSC Advances**, v. 9, n. 50, p. 29255-29262, 2019.
- CLAESSENS, S.; VERBRUGGE, T.; RESETCO, C.; FRANK, D.; DIKIC, T.; DU, F. E. Polímeros à base de tiolactona para revestimentos de eliminação de formaldeído EUR. **Polím. J.**, 82, pp. 166-174, 10.1016 / j. eurpolymj.2016.07.008, 2016.
- CORRÊA FURTINI, A. C.; et al. Substitution of urea–formaldehyde by renewable phenolic compound for environmentally appropriate production of particleboards. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-16, 2022.
- CUNHA, A. B.; RIOS, P. D. A.; SYUPP, A. N. M.; ANTUNES, R.; BRAND, M. A. Produção de painéis compensados com resina fenólica e melamínica sem formaldeído. **Revista Floresta**, v. 46, n. 4, p.553-560, 2016.

- DA SILVA, H. P. Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados. **Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra**, 2014.
- DAZMIRI, M. K.; KIAMAHALLEH, M. V.; PIZZI, A. ALIDORIEH Efeito da razão molar F/U inicial na síntese de resinas uréia-formaldeído e sua influência no desempenho de painéis de fibra de média densidade colados com elas. *Int J Adhesion Adhes*, 95, p. 102440, 10.1016/j.ijadhadh.2019.102440, 2019.
- DE MAGALHÃES, M. A.; et al. Adição de lignina Kraft à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, n. 2, 2019.
- ECOCHARD, Y.; DECOSTANZI, M.; NEGRELL, C.; CAILLOL, S.; SONNIER, R. **Cardanol and eugenol-based flame-retardant epoxy monomers for thermostable networks** *Molecules*, 24 (9), p. 1818. 2019.
- EL MANSOURI, N. E, YUAN, Q. L.; HUANG, F. R. Estudo da modificação química da lignina alcalina pela reação de glioxalação. **BioResources**;6(4):4523–36. <https://doi.org/10.15376/biores.6.4.4523-4536>, 2011.
- EL MANSOURI, N. E.; PIZZI, A., E SALVADO, J. "Adesivos para painéis de madeira à base de lignina sem formaldeído", **Holz Als Roh-Und Werkstoff** 65(1), 65-70. 2007.
- EL MANSOURI, NE, PIZZI, A., E SALVADO, J. "Resinas de policondensação à base de lignina para adesivos de madeira", **Journal of Applied Polymer Science** 103(3), 1690-1699, 2007.
- FAO-Forestry Production and Trade data; Food and Agriculture Organization of United Natione** [online document] [cited on 22.10.2022] available online from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO/visualize>; 2021.
- FECHINE, P. B. A. Avanços no desenvolvimento de nanomateriais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. (**Estudos da Pós-Graduação**). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633>. Acesso em: 22/10/2022.
- FENG, J.; ZHAO, H.; YUE, S.; LIU, S. One-pot synthesis of cardanol-derived high-efficiency antioxidants based on intramolecular synergism *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5, pp. 3399-3408 2017.
- FLEISCHER, O.; MARUTZKY, R. Hydrolyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen: Auflösung des Spangefüges in Holzwerkstoffen durch hydrolytischen Abbau der Leimfuge. *Holz als Roh-und Werkstoff*, v. 58, n. 5, p. 295-300, 2000.
- FERDOSIAN, F.; PAN, Z.; GAO, G.; ZHAO, B. Adesivos de base biológica e avaliação para aplicação de compósitos de madeira; **polímeros**, 9, p. 70, 2017.
- FIGUEIREDO, P.; LINTINEN, K.; HIRVONEN, J. T.; KOSTIAINEN, M. A.; SANTOS, H. A Pro - perties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 233-269, 2018.
- FREITAS, A.; LENZ, D. M. Produção de painéis de madeira com resíduos de MDF e MDP da indústria moveleira e resina à base de tanino de Acácia Negra. **Engvista**, 21(1), 141-153, (2019).
- FRIHART, C. R.; Introdução à edição especial, adesivos para madeira: passado, presente e futuro; **Para Prod J**, 65, pp. 4-8, 2015.

FURTINI, A. C. C.; BRITO, F. M. S.; JUNIOR, M. G.; FURTINI, J. A. O.; PINTO, L. M. A.; PROTÁSIO, T. P.; MENDES, L. M.; · GUIMARÃES JR, J. B.; Substitution of urea–formaldehyde by renewable phenolic compound for environmentally appropriate production of particleboards; **Springer Nature**, DOI <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20468-8>. 2022.

GE, Y.; LI, Z. Application of lignin and its derivatives in adsorption of heavy metal ions in water: a review ACS Sustain. **Chem. Eng.**, 6, pp. 7181-7192, 10.1021/acssuschemeng.8b01345. 2018.

GENDRON, J.; STAMBOULI, I.; BRUEL, C.; BOUMGHAR, Y.; MONTPLAISIR, D. Characterization of different types of lignin and their potential use in green adhesives Ind. **Crop. Prod.**, 182, Article 114893, 10.1016/j.indcrop.2022.114893. 2022.

GRANADO, L.; TAVERNIER, R.; FOYER, G.; DAVID, G.; CAILLOL, S. Catálise para redes poliméricas de fenol-tereftalaldeído altamente termoestáveis **Química Eng. J.**, 379, p. 122237, 10.1016/j.cej.2019.122237, 2020.

GRECO, A.; FERRARI, F.; MAFFEZZOLI, A. UV and thermal stability of soft PVC plasticized with cardanol derivatives J. **Cleaner Prod.**, 164, pp. 757-764. 2017.

HU, L.; PAN, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, M. Lignin modification: mini review, **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3515 – 3525, 2011.

IBÁ.**Relatório2021**.Disponível em <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf> > Acesso em: 22 outubro 2022.

IKE, D. C.; IBEZIM-EZEANI, M. U.; AKARANTA, O. Líquido de casca de caju e seus derivados em aplicações em campos de petróleo: uma atualização **Química Verde. Lett. Rev.**, 14 (4), pp. 618 – 631, 2021.

IONESCU, M.; WAN, X.; BILIĆ, N.; PETROVIĆ, Z. S. Polióis e espumas rígidas de poliuretano de castanha de caju Shell liquid J. **Polím. Ambiente.**, 20 (3), págs. 647 – 658, 2012.

IWAKIRI, S.; TRIANOSKI, R. **Painéis de Madeira Reconstituída**. FUPEF, Curitiba, p 7-8; 2020.

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira Reconstituída**. Curitiba: FUPEF. 247 p. 2005.

JANG, Y.; LI, K. An all-natural adhesive for bonding wood, **J. Am. Oil Chem. Soc.** 92 431–438, 2015.

JADHAV, N. L. Energy efficient room temperature synthesis of cardanol-based novolac resin using acoustic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, V. 42, 76-80, 2018.

KALAMI, S.; CHEN, N.; BORAZJANI, H.; NEJAD, M. Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations Ind. **Crop. Prod.**, 125, pp. 520-528, 10.1016/j.indcrop.2018.09.037. 2018.

KALITA, INDRAJIT; ROY, MOUMITA. Class-Wise Subspace Alignment-Based Unsupervised Adaptive Land Cover Classification in Scene-Level Using Deep Siamese Network. **IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems**, 2022.

KHANJANZADEH, H.; BEHROOZ, R.; BAHRAMIFAR, N.; PINKL, S.; GINDL-ALTMUTTER, W. Aplicação de nanocristais de celulose funcionalizados quimicamente na superfície para melhorar o

desempenho de adesivos UF usados em compósitos à base de madeira - tipo MDF Carboidrato. **Polím.**, 206, pp. 11-20, 10.1016 / j. carbpol.2018.10.115, 2019.

KUMAR, S.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Recent development of biobased epoxy resins: a review **Polym.Plast. Technol. Eng.**, 57, pp. 133-155. 2018.

LIAO, J. J.; ABD LATIF, N.H.; TRACHE, D.; BROSSE, N.; HUSSIN, H. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignina Int. J. **Biol. Macromol.**, 162 pp. 985-1024, 10.1016/j.matdes.2019.108334, 2019.

LUCKMAN, S. S.; CUNHA, A. B.; RIOS, P. D.; ZANATTA, P. Influência da incorporação de Lignina *Kraft* à resina ureia-formaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais. **Scientia Forestalis**, 49(131), e3527. <https://doi.org/10.18671/scifor.v49n131.10>, 2021.

MAGALHÃES. M, A.; VITAL. B, R.; CARNEIRO. A. C. O.; SILVA. C. M. S.; FIALHO. L, F.; FIGUEIRÓ. C. G.; FERREIRA. J. C. Adição de lignina Kraft à resina fenólica para a fabricação de compensado; **Ciência da Madeira** (Brazilian Journal of Wood Science); DOI: 10.12953/2177-6830/rcm. v10n2p142-149, 2019.

MELE, G.; VASAPOLLO, G. Sintesis of new meso-tetraaryl porphyrins bearing cardanol. *Mini-Ver. Org. Chem.* 5: 1, 2008.

MENNANI, Mehdi et al. Insights on the physico-chemical properties of alkali lignins from different agro-industrial residues and their use in phenol-formaldehyde wood adhesive formulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 221, p. 149-162, 2022.

MILI, M.; HASHMI S. A. R.; ATHER, M.; HADA, V.; MARKANDEYA, N.; KAMBLE, S.; MOHAPATRA, M.; RATHORE, S. K. S.; SRIVASTAVA, A. K.; VERMA, S. Novel lignin as natural-biodegradable binder for various sectors—a review **J. Appl. Polym. Sci.**, 139, pp. 1-24, 10.1002/app.51951. 2022.

MORAIS, S. M. Propriedades e ações farmacológicas do líquido da castanha de caju (LCC), seus constituintes e derivados. **Rev. Bras. Farm.** 74 (4): 87, 1994.

MOHAMAD IBRAHIM, M. N.; ZAKARIA, N.; SIPAUT, C. S.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R. Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production, **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 112-119, 2011.

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

PANG, B.; YANG, S.; FANG, W.; YUAN, T.; ARGYROPOULOS, D. S.; SUN, R. Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 316-326, 2017.

PARIS, J. L.; KAMKE, F. A. Quantitative Wood-adhesive penetration with X-ray computed tomography. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.61, p.61-80, 2015.

PAYSEPAR, H.; HU, Y.; FENG, S.; YUAN, Z.; SHUI, H.; XU, C. Resoles de formaldeído de biofenol (BPF) preparados com extratos fenólicos de óleos biocrudes derivados da liquefação hidrotérmica da lignina por hidrólise **reagir. Funcionar. Polímero**, 146, p. 104442, 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104442, 2020.

QUIRINO, W. F. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. 1991. 64 p. Dissertação (**Mestrado em Ciências Florestais**) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.

RAYDAN, N. D. V.; LEROYER, L.; CHARRIER, B.; ROBLES, E. Avanços recentes no desenvolvimento de adesivos à base de proteínas para materiais compósitos de madeira - uma revisão **Moléculas**, 26, 10,3390/moléculas26247617, 2021.

RESMI, V. C.; NARAYANANKUTTY, SUNIL K. Redução do teor de formaldeído livre em resol usando uréia como sequestrante International Journal of Engineering **Technology Science and Research IJETS**, 2 (2), 2015.

SALEM, M. Z. M.; BOHM, M. Compreensão das emissões de formaldeído da madeira maciça: uma visão geral **Bio Resources** (3), 10.15376/biores.8.3.4775-4790, 2013.

SELAJKJANI, P. P.; DORIEH, A.; PIZZI, A.; SHAHAVI, M. H.; HASANKHAH, A.; SHEKARSARAE, S.; ASHOURI, M.; MOVAHED, S. G.; ABATARI M. N. Reduzindo a emissão de formaldeído livre, melhorando o inchaço da espessura e aumentando a estabilidade de armazenamento de novos painéis de fibra de média densidade por adesivo de ureia-formaldeído modificado por derivados de fenol Int. J. **Ades. Ades.**, 111, Artigo 102962, 10.1016/j.ijadhadh.2021.102962, 2021.

SELLERS, T. Plywood and adhesive technology. New York: **M. Dekker**, P. 661. 1985.

SETTER, C.; BORGES, F. A.; CARDOSO, C. R.; MENDES, R. F.; OLIVEIRA, T. J. P. Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis. Ind. **Crops Prod.**, v. 154, p. e112731, 2020.

SHISHLOV, O. F.; DOZHDIKOV, S.A.; GLUKHIKH, V. V.; STOYANOV, O. V. **Polym. Sci. Ser.**, 7, 61. Referência cruzadaCASGoogle Scholar, 2014.

SHISHLOV, O.; DOZHDIKOV, S.; GLUKHIKH, V.; ELTSOV, O.; KRAUS, E.; ORF, L.; HEILIG, M.; STOYANOV, O. Síntese de resinas novolac de bromo-cardanol e avaliação de sua eficácia como retardantes de chama e adesivos para aglomerado; **Journal off Applied polymer Science**; <https://doi.org/10.1002/app.45322>, 2017.

SIDDIQUI, L.; BAG, J.; MITTAL, D.; LEEKHA, A.; MISHRA, H.; MISHRA, M. Assessing the potential of lignin nanoparticles as drug carrier: synthesis, cytotoxicity and genotoxicity studies Int. J. **Biol. Macromol.**, 152, pp. 786-802, 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.311. 2020.

SOLT, P.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W.; KANTNER, W.; MOSER, J.; MITTER, R.; HENDRIKUS, W. G.; VAN HERWIJNEN. Desempenho tecnológico de alternativas adesivas sem formaldeído para a indústria de aglomerados; **Revista Internacional de Adesão e Adesivos**. Vol 94; pagina 99-131; <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.007>, 2019.

SCATOLINO, M. V.; PROTÁSIO, T. P.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Thermal stability of Pinus oocarpa and maize cob particleboards. **Ciênc. agrotec.**, v. 39, n. 4, p. 348-354, 2015.

STOECKEL, F.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W. Propriedades mecânicas de adesivos para colagem de madeira - uma revisão; Int J **Adhesion Adhes**, 45, pp. 32-41, 2013.

TALABI, S. I.; **Synthesis and Graphitization of Phenolic Resins for Carbon-containing Refractory Applications**. 2020.

- TORRES, L. A. Z.; WOICIECHOWSKI, A. L.; DE ANDRADE TANOBE, V. O.; KARP, S. G.; LORENCI, L. C. G.; FAULDS, C.; SOCCOL, C. R.; Lignin as a potential source of high-added value compounds: a review J. **Clean. Prod.**, 263, 10.1016/j.jclepro.2020.121499. 2020.
- TRIANOSKI, R.; MATOS, J. L. M.; IWAKIRI, S. PRATA. J. G. Avaliação das propriedades mecânicas da madeira de espécies de Pinus tropicais. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 101, p.21-28, mar. 2014.
- WANG, H.; CHEN, G.; ZHANG, S.; ZHANG, W.; WU, H.; LI, C.; XIAO, Z. Adesivo sem formaldeído à base de farinha de camélia com auto-reticulação e desempenho antimofa Ind. **Colheita. Prod.**, 176, Artigo 114.280, 2022.
- WANG, H.; ZHANG, C.; ZENG, W.; ZHOU, Q. Tornando o alquídico mais verde: cardanol modificado como diluentes reativos de base biológica para revestimento alquídico **Prog.Org.Coat.** , 135, págs. 281 – 290, 2019a.
- WANG, P.; LIU, J.; CHI, C.; ZHANG, Y.; CHEN, D.; CHEN, Q. Síntese, plastificação e compatibilização sem solventes de cardanol enxertado em borracha de isopreno líquido Compos. **Sci. Tecnol.**, 215. 2021b.
- WANG, X.; NIU, H.; GUO, W.; SONG, L.; HU, Y. Cardanol como uma plataforma versátil para fabricação de termofixos epóxi retardadores de chama de base biológica como substitutos de DGEBA **Química Eng. J.**, 421. 2021a.
- WANG, Z.; ZHAO, S.; ZHANG, W.; QI, C.; ZHANG, S.; LI, J. ADESIVOS de resina de proteína de soja reforçada com nanofibra de celulose bio-inspirada com codeposição induzida por dopamina de interfases “resistentes à água” **Aplic. Surfe. Sci.**, 478, págs. 441 – 450, 2019b.
- WOLKOFF, P.; NIELSEN, G. D. Non-cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor air guideline. *Environment international*, v. 36, n. 7, p. 788-799, 2010.
- YANG, W.; RALLINI, M.; NATALI, M.; KENNY, J.; MA, P.; DONG, W.; TORRE, L; PUGLIA, D. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: **A comparative study; Materials and Design**; 2018.
- YEARLA, S. R.; PADMASREE, K. Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 4, p. 289-302, 2016.
- KORDKHEILI, H. Y.; PIZZI, A. A comparison among lignin modification methods on the properties of lignin–phenol–formaldehyde resin as wood adhesive *Polymers (Basel)*, 13, p. 3502, 10.3390/polym13203502. 2021.
- YU, X.; CHEN, S.; WANG, W.; DENG, T.; WANG, H. Empowering alkali lignin with high performance in Pickering emulsion by selective phenolation for the protection and controlled-release of agrochemical J. **Clean. Prod.**, 339, Article 130769, 10.1016/j.jclepro.2022.130769 2022.
- ZENG, G.; ZHOU, Y.; LIANG, Y.; ZHANG, F.; LUO, J.; LI, J.; FANG, Z. Um adesivo de base biológica inspirado na fibra capilar com alta força de união e tolerância ao mofo **Química Eng. J.**, Artigo 134632, 2022.

ZHANG, Y.; ZHANG, M.; CHEN, M.; LUO, J.; LI, X.; GAO, Q.; LI, J. Preparação e caracterização de um adesivo de alto desempenho à base de proteína de soja com estrutura reticulada hiperramificada **Química Eng. J.**, 10.1016/j.cej.2018.08.072. 2018.

ZHAO, M.; JING, J.; ZHU, Y.; YANG, X.; WANG, X.; WANG, Z.; Preparação e desempenho de adesivos de lignina-fenol-formaldeído; **Int. J. Ades. Ades.**, 64, pp. 163-167, 10.1016 / j.ijadhadh.2015.10.010, 2016.

CARRASCO, E. V. M. Resistência, elasticidade e distribuição de tensões nas vigas retas de madeira laminada colada. 1989. 120 f. **Tese** (Doutorado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 1989.

NASCIMENTO, A. M.; LELIS, R. C. C.; COSTA, D. L.; OLIVEIRA, C. S. Comportamento de ligações adesivas em madeira de reflorestamento. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 9, n. 1, p. 54-62, 2002.

NASCIMENTO A. M; Garcia, R. A.; Lucia, R. M. D; Qualidade de adesão de juntas coladas de diferentes 593 espécies comerciais de madeira; **cerne**, lavras, v. 19, n. 4, p. 593-601, out./dez. 2013.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGO**



## PRODUÇÃO DE PAINÉIS COMPENSADOS COM ADESIVOS DE LÍQUIDO DA CASCA DE CASTANHA DE CAJU À BASE DE CARDANOL MODIFICADO COM NANOESTRUTURAS DE LIGNINA

### RESUMO

Os compensados são painéis fabricados com base no princípio da laminação cruzada colados na sua grande maioria com adesivos à base de formaldeído. No entanto, devido aos efeitos indesejáveis e degradação da qualidade do ar provocados por esses adesivos, surge o interesse por adesivos naturais. O cardanol é um produto natural com potencial de utilização na confecção de adesivos devido a constituição química e sua posição de dupla ligação que permite inúmeras funcionalizações e a adição de nanoestruturas de lignina pode potencializar as propriedades de colagem. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de diferentes concentrações de nanoestruturas de lignina ao adesivo à base do cardanol nas propriedades de compensados multilaminados. Foi utilizada madeira de *Pinus oocarpa*, sendo este caracterizado por meio da determinação de suas propriedades químicas e físicas. A síntese do adesivo cardanol-formaldeído ocorreu pelo método modificado de aquecimento convencional e a nanoestrutura de lignina foi obtida por processo mecânico em moinho. Os adesivos foram caracterizados por meio de análise de pH, teor de sólidos e viscosidade. Foram produzidos compensados colados com adesivos de gramatura de 280 g/m<sup>2</sup> e ciclo de prensagem de 1,0 MPa à 160°C em prensa hidráulica e, posteriormente, aclimatados a 20 ± 2°C e umidade relativa de 65 ± 5%. Foram produzidos 3 painéis para cada uma das seguintes porcentagens de nanoestruturas inseridas no adesivo: 0, 1, 2 e 3%. Os testes físico-mecânicos realizados nos painéis foram: densidade aparente, umidade na base seca, absorção total de água, cisalhamento na linha de cola (na condição seca, úmida e pós-fervura), ensaio de flexão com avaliação do módulo de elasticidade e de ruptura e teste de combustibilidade. A adição de nanoestrutura de lignina nas concentrações de 1, 2 e 3% promoveu resultados superiores ao adesivo com 0% de nanoestrutura de lignina em todos os testes físico-mecânicos dos painéis compensados, exceto para o MOE e MOR paralelo e para absorção total de água que permaneceram sem diferença estatística. No cisalhamento na linha de cola todos os tratamentos atingiram as normas, exceto o tratamento com 0% de nanoestrutura de lignina pós fervura com 0,64 MPa. A adição das nanoestruturas de lignina gerou ainda, melhor resistência a combustão dos painéis.

**Palavras-chave:** Painéis reconstituídos de madeira. Nanotecnologia. Resíduo.

## ABSTRACT

Plywood are panels manufactured based on the principle of cross lamination, glued for the most part with formaldehyde-based adhesives. However, due to the undesirable effects and degradation of air quality caused by these adhesives, there is an interest in natural adhesives. Cardanol is a natural product with potential for use in the manufacture of adhesives due to its chemical constitution and its double bond position that allows for numerous functionalizations and the addition of lignin nanostructures can enhance the bonding properties. The objective of this work was to evaluate the effect of adding different concentrations of lignin nanostructures to cardanol-based adhesive on the properties of multilaminated plywood. *Pinus oocarpa* wood was used, which was characterized by determining its chemical and physical properties. The synthesis of the cardanol-formaldehyde adhesive occurred by the modified method of conventional heating and the lignin nanostructure was obtained by a mechanical process in a mill. The adhesives were characterized by analyzing pH, solids content and viscosity. Plywood glued with adhesives weighing 280 g/m<sup>2</sup> and a pressing cycle of 1.0 MPa at 160°C in a hydraulic press were produced and subsequently acclimatized to 20 ± 2°C and relative humidity of 65 ± 5%. 3 panels were produced for each of the following percentages of nanostructures inserted in the adhesive: 0, 1, 2 and 3%. The physical-mechanical tests carried out on the panels were: apparent density, humidity on a dry basis, total water absorption, shearing in the glue line (dry, wet and post-boiling conditions), bending test with evaluation of the modulus of elasticity and rupture and combustibility test. The addition of lignin nanostructure at concentrations of 1, 2 and 3% promoted superior results to the adhesive with 0% lignin nanostructure in all physical-mechanical tests of the plywood panels, except for the parallel MOE and MOR and for total absorption of water that remained without statistical difference. In glue line shear, all treatments reached the norms, except the treatment with 0% post-boil lignin nanostructure with 0.64 MPa. The addition of lignin nanostructures also generated better resistance to combustion of the panels.

**Keywords:** Reconstituted wood panels. Nanotechnology. Residue.

## 1. INTRODUÇÃO

Os adesivos de fenol-formaldeído (FF) têm sido amplamente utilizados na indústria madeireira devido à sua alta resistência e bom comportamento à chama, água e decomposição ambiental (ZHAO et al., 2016; BENHAMOU et al., 2021). No entanto, o formaldeído tem se tornado uma das principais causas de degradação da qualidade do ar em ambientes internos (LAMAMING et al., 2020). A exposição aguda e crônica ao formaldeído por inalação, pode resultar em sintomas respiratórios e irritação nos olhos, nariz e garganta (MCGWIN et al., 2010). Além disso, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer classificou o formaldeído como cancerígeno (IARC, 2016). Dessa forma, a busca por produtos sustentáveis tem se destacado nos últimos tempos. A preservação da saúde humana e o objetivo de obter tecnologias limpas são ferramentas de pesquisa em diversas áreas, a exemplo, da indústria de painéis de madeira reconstituída com o desafio de minimizar as emissões de formaldeído na produção de painéis, como dos painéis compensados, empregados principalmente para fins estruturais (YADAV, 2021; AZAMBUJA et al., 2018; HAMEED et al., 2019; HERNÁNDEZ et al., 2020; IŽDINSKÝ et al., 2020, FARAH et al., 2021).

Nesse contexto, o cardanol é uma fonte renovável aromática promissora que pode ser uma alternativa natural aos fenóis derivados do petróleo (CAILLOL, 2018). O cardanol, derivado do líquido da casca da castanha de caju (LCC), é uma biomassa com estruturas aromática e de cadeia alquil longa alifática, o que o torna um precursor preferível industrialmente para sua conversão em muitos produtos de valor agregado. O cardanol é amplamente utilizado em revestimentos, adesivos, epóxis, poliuretanos (PU), plastificantes e surfactantes e outros (STROESCU et al., 2015; KIM et al., 2020).

No entanto, Furtini et al., (2022) relataram em seu trabalho baixa viscosidade do adesivo cardanol-formaldeído ao utilizar o cardanol na substituição a ureia, gerando presença de pequenos poros na estrutura interna da placa e, assim, influenciou negativamente nas suas propriedades físicas e mecânicas. Houve aumento na taxa de absorção de água pelo painel, no inchamento em espessura, na ligação interna e na taxa de não retorno em espessura com o aumento da concentração de cardanol, devido à baixa adesão das partículas. Para as propriedades mecânicas, o MOE (2641–743 MPa), MOR (13,00–1,08 MPa) e PT (0,77–0,06 MPa) diminuíram em relação aos painéis colados com ureia-formaldeído.

Diante disso, estudos afirmam que as propriedades mecânicas do adesivo são significativamente melhoradas com a adição de cargas em nanoescala, devido à grande área de

superfície do reforço e sua capacidade de interagir mecanicamente com o polímero (Jang, 2015), como no caso de materiais de base biológica de nanofibrilas de celulose e nanocristais (VEIGEL et al., 2011; DASTJERDI et al., 2018). A adequação da lignina para incorporação em adesivos fenólicos é parcialmente definida pela presença de características químicas que podem estar envolvidas nas reações de polimerização, sendo os dois mais importantes os grupos hidroxila fenólica e hidroxila alifática. Os grupos hidroxila fenólicos aumentam a reatividade da lignina em relação ao formaldeído, devido à ativação do anel aromático na posição O e fornecem a possibilidade de formar intermediários de quinona metil, que podem ser um ponto de partida para condensação adicional com outras unidades fenólicas (YANG et al., 2019).

No entanto, em comparação com o fenol, o impedimento na molécula de lignina resulta na cobertura de seus locais de reação, o que acaba por restringir a aplicação de lignina na preparação de adesivo FF (GHORBANI et al., 2018; MASOUMEH et al., 2018). Dessa forma, alguns métodos são usados a fim de melhorar a reatividade da lignina, dentre os quais a fenolação, a hidroximetilação e a desmetilação são as três principais reações estudadas (HU et al., 2011). Além desses, há também a utilização em nanoescala, pois possuem elevada área superficial e podem aumentar significativamente o desempenho do compósito final (NAIR et al., 2014). Contudo, estudos ainda podem ser realizados a fim de demonstrar o potencial das nanoestruturas de lignina na resistência físico-mecânica dos painéis. Com isso, podendo direcionar melhor os resíduos agrícolas e industriais para confecção de adesivos naturais.

A partir do exposto, o trabalho tem o objetivo de analisar a influência de diferentes concentrações de nanoestruturas de lignina ao adesivo cardanol-formaldeído.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Aquisição e preparo de matérias-primas**

Para a produção dos painéis de compensados foi utilizada madeira de *Pinus oocarpa*, com 18 anos de idade, coletada no campus universitário da Universidade Federal de Lavras – UFLA. A plantação experimental está localizada no Município de Lavras na região sul de Minas Gerais, sob as coordenadas 21° 14' 45" S, 44° 59' 59" W e altitude de 920 m. Foram cortadas três árvores com auxílio de motosserra, no qual foram retirados um disco no diâmetro a altura de 1,30m do solo, para a caracterização química e densidade básica. As árvores foram seccionadas em toretes com 58 cm. Os discos foram encaminhados à Unidade Experimental de

Produção de Painéis de Madeira (UEPAM) da UFLA e seccionadas em quatro partes, com o auxílio de uma serra fita, obtendo duas cunhas opostas para análise química e outras duas utilizadas para confecção dos corpos de provas para a densidade básica.

A madeira foi aquecida a 70°C por 24 horas em água de acordo com as recomendações de Iwakiri (2005), após o aquecimento, as lâminas foram obtidas por meio de um torno rotativo de lâminas e secas em estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  por 24 h para reduzir a umidade a um valor final de 3% na base seca.

O cardanol foi obtido pela empresa Resibras Cashol. A lignina kraft, em pó, de *Eucalyptus* sp. foi proveniente de doação da empresa Suzano. Foi preparada uma solução de 300g de lignina para 3L de água, homogeneizada durante 40 minutos à 500 rpm, com o auxílio do Agitador Mecânico de Alto Torque – NT 134. As nanoestruturas de lignina foram obtidas por processo mecânico por meio do moinho Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-2 utilizando 8 voltas e frequência de 1500 rpm. O processo foi realizado com um total de 10 passes, com duração aproximada de 2 horas, com distância entre os discos do moinho ajustadas em 120 µm e eficiência energética de 218 kWh. Tendo todo o processo um consumo energético de 4366,39 KWh/t.

## 2.2 Caracterização física e química do material lignocelulósico

A densidade básica da madeira de *Pinus* foi determinada seguindo as orientações da norma NBR 11.941 (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2003). Os constituintes químicos foram determinados após a moagem das matérias-primas em moinho de facas, a partir da fração que passou pela malha 40 (0,420 mm) e ficou retida na malha 60 (0,250 mm). Para a determinação dos constituintes químicos dos materiais lignocelulósicos foram utilizadas as seguintes normas: teor de extrativos totais -NBR 14.853 (ABNT, 2010), teor de lignina insolúvel massa seca livre de extrativos- NBR 7989 (ABNT, 2010) e teor de cinzas NBR - 13.999 (ABNT, 2017). O teor de holocelulose obtida pela adição dos níveis de lignina (LI), extrativos (ET) e cinzas (CI), subtraídos por 100.

## 2.3 Síntese e caracterização do adesivo cardanol-formaldeído

O adesivo cardanol-formaldeído foi sintetizado de acordo com recomendações de Santos et al. (2010) e Faria et al. (2023). Após produzidos, os adesivos foram caracterizados nas seguintes propriedades: teor de sólidos ASTM D 1490-01 (American Society for Testing

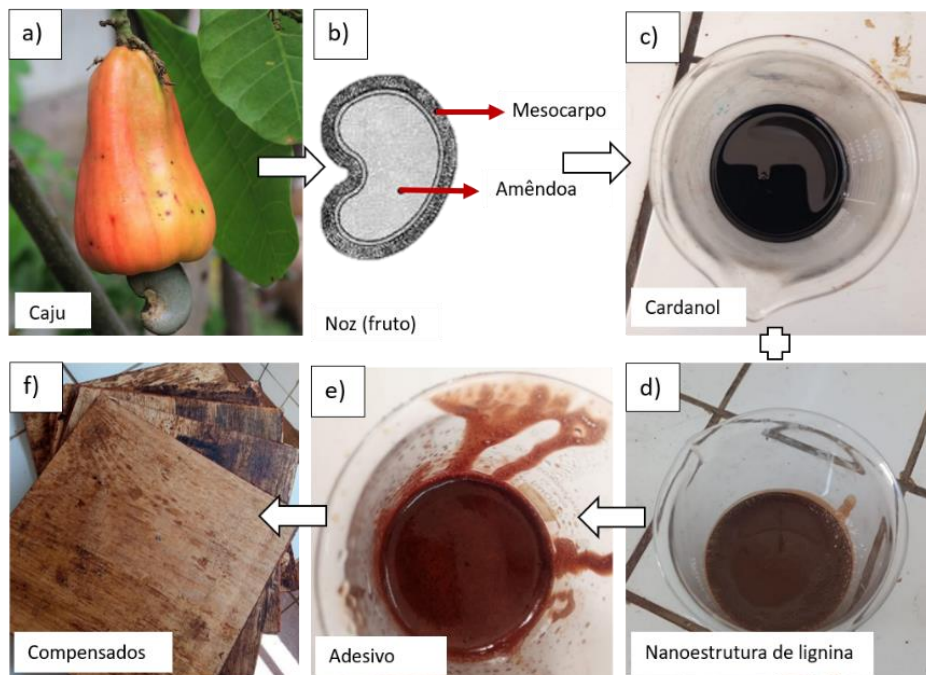
and Materials, 2013), viscosidade ASTM D1200-10 (American Society for Testing and Materials, 2018) e pH, determinado por leituras de medição diretamente de um medidor de pH Tecnal Tec-3mp. Três réplicas foram realizadas para todos os testes.

## 2.4 Produção de painéis compensados

Foram produzidos painéis compensados com dimensões de  $300 \times 300 \times 15$  mm (comprimento, largura e espessura, respectivamente). Quatro tipos de painéis compensados foram feitos substituindo diferentes níveis de concentração de nanoestrutura de lignina no adesivo cardanol-formaldeído. Cada composição foi composta por três repetições, totalizando 12 painéis.

Os painéis foram colados com auxílio de uma espátula com adesivos cardanol-formaldeído modificado com nanoestrutura de lignina (Figura 6), de gramatura de  $280 \text{ g/m}^2$ , com ciclo de prensagem de 1,0 MPa, durante 10 minutos à  $160^\circ\text{C}$  utilizando uma prensa hidráulica. Após a prensagem, os painéis foram climatizados a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $65 \pm 5\%$  onde permaneceram até obtenção de massa constante. Posteriormente foram esquadrejados para obtenção dos corpos de prova.

Figura 6- Produção dos painéis compensados.



Produção dos painéis compensados: (a) caju, adaptado de Pixabay (2023); (b) Noz (Mazzetto et al., 2008); (c) cardanol; (d) nanoestrutura de lignina; (e) adesivo; (f) painéis compensados

## 2.5 Avaliação física e mecânica dos painéis compensados

Para a avaliação das propriedades físicas e mecânicas os painéis foram submetidos ao processo de esquadreamento para a retirada dos efeitos de bordas e, posteriormente, na serra circular para a retirada dos corpos-de-prova. Em seguida, foram realizados todos os testes indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas e mecânicas

<b>Testes</b>	<b>Nº de amostras</b>	<b>Dimensões (cm)</b>	<b>Metodologia</b>
Densidade aparente	6	8x2,5	NBR 9484 (ABNT, 2011)
Umidade na base seca	6	8x2,5	NBR 9484 (ABNT, 2011)
Absorção total de água	6		NBR 9484 (ABNT, 2011)
Cisalhamento na linha de cola (seca, úmida e pós fervura)	3	10x2,5	NBR 9534 (ABNT, 1986)
Ensaio de flexão com avaliação do módulo de elasticidade e ruptura	2	25x5,0	NBR 31:000.05-001/2 (ABNT, 2001)

Fonte: Da autora (2022)

Para avaliação dos painéis durante a combustão, utilizou-se a metodologia proposta por Quirino (1991) e Setter et al. (2020). Os corpos de prova com 5 x 5 cm foram seccionados em quatro amostras por painel, de  $\approx 2,5 \times 2,5$  cm cada (SCATOLINO et al., 2015). O método consiste em um dispositivo composto por um combustor fabricado em chapa de ferro galvanizada, uma base de alumínio e madeira, um controlador de temperatura, uma balança com precisão de 5 mg e um anteparo de alumínio que envolve o combustor para protegê-lo da interferência do vento durante a combustão. As informações detalhadas do ensaio podem ser encontradas em Setter et al. (2020). Os dados de perda de massa e temperatura foram registrados a cada minuto durante o teste e os dados registrados e processados para construir curvas de massa vs. tempo e temperatura vs. tempo.

## 2.6 Delineamento experimental e análise estatística dos dados

O delineamento utilizado na avaliação dos tratamentos com adesivos fenol-formaldeído sintético e a base de cardanol com (0, 1, 2 e 3%) de nanoestruturas de lignina foi delineamento inteiramente casualizado (DIC). Sendo realizada ANOVA e teste de Scott-Knott a 5% de significância.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

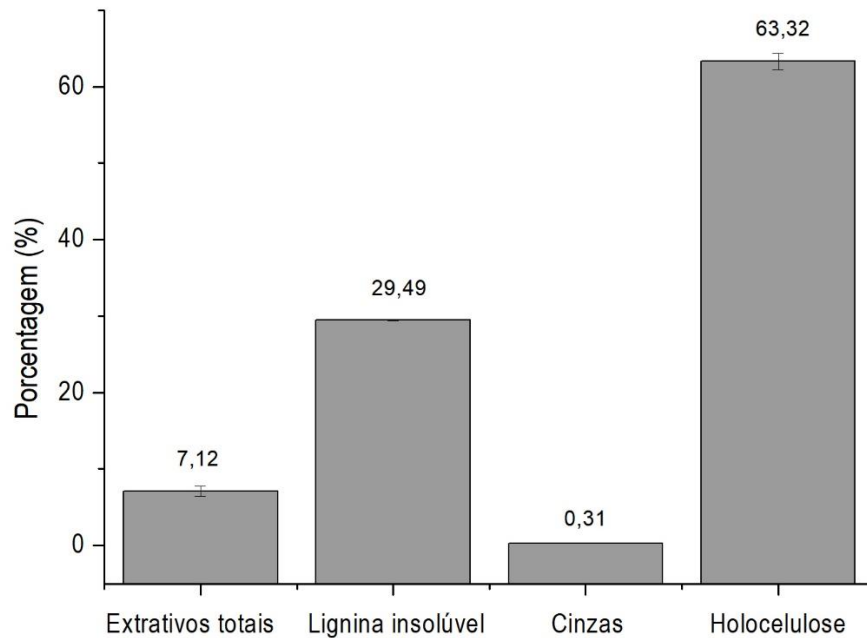
### 3.1 Caracterização física e química do material lignocelulósico

O valor médio encontrado para a densidade básica do material lignocelulósico foi de  $0,52 \text{ g/cm}^3$  semelhante ao encontrado por Matos et al., (2019) que estudaram a influência de diferentes composições de lâminas na produção de compensados e encontraram  $0,53 \text{ g/cm}^3$  para o *Pinus oocarpa*. Em outro estudo, Brito et al. (2021) encontraram para a mesma espécie um valor médio de  $0,55 \text{ g cm}^3$ . A grande aceitação das espécies de *Pinus* se dá, em especial, pela sua baixa densidade (BALDIN et al., 2016). No entanto, deve-se levar em consideração a composição química, estrutura anatômica da matéria-prima e o teor de adesivo utilizado. Pois, segundo Iwakiri et al. (2020) em madeiras com baixa densidade ocorre maior penetração do adesivo podendo resultar em linha de cola faminta. Por outro lado, madeiras de alta densidade podem gerar maior alteração dimensional causando maior tensão na linha de cola.

O teor médio de extrativos totais (Figura 7) obtido para o *Pinus* foi de 7,12% e é superior ao relatado por Matos et al. (2019), que trabalharam com a mesma espécie e obteve 6,33% e de Brito et al. (2021) que encontraram 6,34%. Segundo Santiago et al. (2018), o teor de extrativos é um dos parâmetros mais importantes para realizar uma boa colagem, pois se encontrados em níveis elevados podem contribuir negativamente na cura e polimerização do adesivo. As coníferas apresentam em média  $5 \pm 3\%$  de extrativos, sendo encontrado um valor aceitável nesse trabalho (KLOCK et al., 2005).



Figura 7- Valores percentuais dos teores de extrativos totais, lignina insolúvel, cinzas e holocelulose para a madeira de *Pinus oocarpa*.



Fonte: Da autora

O valor médio de holocelulose foi de 63,32% (Figura 7) semelhante ao encontrado por VegaVillarruel et al. (2023) que foi de 63,29% e por Brito et al. (2021) que foi de 63,29%. A holocelulose inclui grupos hidroxila e características hidrofílicas que podem adsorver água (AYDIN, 2004; NOURBAKHSH et al., 2011). Dessa forma, menores teores de holocelulose são desejáveis na produção de painéis (BUFALINO et al., 2012). O valor médio para a lignina insolúvel foi de 29,49% (Figura 7), semelhante aos resultados encontrados por Brito et al. (2021) que foi de 29,34% e Furtini et al. (2022) que encontraram 29,20% para a mesma espécie. Para a produção de painéis de madeira reconstituída, teores de lignina mais elevados nos materiais lignocelulósicos é uma característica desejável (BUFALINO et al., 2012). Considerada um adesivo natural, a lignina pode proporcionar uma maior qualidade de adesão dos painéis (JOSELEAU et al., 2004; KHEDARI et al., 2004; SILVA, 2015).

O valor para o teor de cinzas (Figura 7) da madeira de *Pinus oocarpa* obtido neste estudo foi de 0,31%, resultado inferior ao encontrado por Teodoro et al. (2015) que encontraram 0,40% e Brito et al. (2021) que encontraram 0,93%. O teor de cinzas está diretamente relacionado com as variedades do material, tipo de adubação, condições de cultivo, local de crescimento e idade, fatores que podem explicar as diferenças obtidas em cada experimento (BRITO et al., 2021). A presença de maiores concentrações de cinzas pode bloquear os locais reativos para adesão com adesivos polares, afetando a qualidade da colagem e o desempenho mecânico do painel (NDAZI et al., 2007).

Os resultados da composição química da madeira *Pinus* mostram que esse material não limita a produção e a qualidade das lâminas. Assim, podemos inferir a qualidade de adesão especificamente pelo efeito da inclusão de cardanol ao adesivo (Furtini et al., 2022).

### 3.2 Caracterização do adesivo

A viscosidade dos adesivos cardanol-formaldeído em todas as concentrações de nanoestrutura de lignina foi superior a 3,00 Pas·s. Resultados inferiores foram encontrados por Faria et al. (2023) com 1,55 Pa·s de viscosidade e por Furtini et al. (2022) que encontraram viscosidade variando de 1,81 a 0,11 Pas·s no adesivo ureia-formaldeído em função da concentração de cardanol na constituição do adesivo.

Os teores de sólidos para os adesivos de 0, 1, 2 e 3% de nanoestrutura de lignina foram de  $95,82 \pm 0,64$ ;  $81,30 \pm 0,69$ ;  $75,23 \pm 2,40$  e  $71,05 \pm 0,18\%$ , respectivamente. Todos os tratamentos foram diferentes estatisticamente entre si. Segundo Carvalho e Cols. (2014), o teor de sólidos indica a porcentagem de sítios reativos com o ligante, sendo que os maiores valores resultam em adesivos mais resistentes à linha de cola. Faria et al. (2023) encontraram para o adesivo cardanol-formaldeído teor de sólidos de 73,57%, próximo aos tratamentos com 2 e 3% de nanoestrutura de lignina. No trabalho de Furtini et al. (2022), à medida que aumentou as concentrações de cardanol o teor de sólidos variou de 70,04 a 86,93%. Já no trabalho de Parameswaran et al. (2010) foi observado teor de sólidos de 78% para o adesivo fenol-cardanol-formaldeído e 81% para cardanol-formaldeído, valores próximos aos encontrados nesse estudo.

Para o pH, os adesivos com 0, 1, 2 e 3% de nanoestrutura de lignina apresentaram 9,7; 9,3; 9,9 e 9,7 de pH, respectivamente. Além disso, os tratamentos com 0 e 2% foram iguais estatisticamente e diferentes dos de 1 e 3% que também foram iguais entre si. Faria et al. (2023) encontraram para o adesivo cardanol-formaldeído pH de 6,23 e Furtini et al. (2022)

encontraram pH variando de 6,86 a 5,86, resultados inferiores aos desse trabalho. Adesivos com pH extremamente baixo podem degradar materiais lignocelulósicos, enquanto adesivos com pH extremamente alto podem causar espuma na linha de cola. Além disso, o pH afeta diretamente a protonação e desprotonação, influenciando a polimerização do adesivo (FARIA et al., 2023).

### 3.3 Propriedades físicas e mecânicas dos painéis compensados

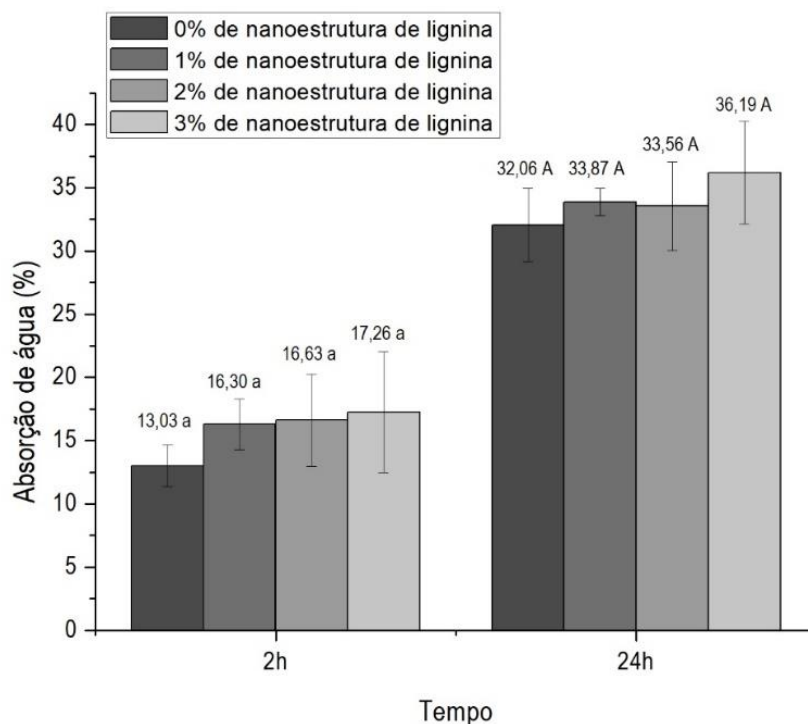
Os valores médios para a densidade aparente dos painéis nas concentrações de 0, 1, 2 e 3% de nanoestruturas de lignina foram de 0,79; 0,78; 0,79 e 0,75 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, não apresentando diferença estatística. Os valores de densidade foram acima dos encontrados por Pinati et al., (2018) (0,53 g/cm<sup>3</sup>). A densidade aparente do compensado depende da espécie da madeira, da umidade das lâminas, da temperatura e da pressão de prensagem utilizada na manufatura e é cerca de 5% maior do que a da madeira que o originou, quando não são aplicadas pressões elevadas (KOLLMANN; KUENZI; STAMMM, 1975).

A umidade na base seca para os painéis compensados nas concentrações de 0, 1, 2 e 3% de nanoestruturas de lignina foram de 7,05; 7,07; 7,11 e 7,19% nessa ordem, não apresentando diferença estatística. Os valores de umidade foram inferiores aos encontrados por Pinati et al., (2018) (12,63%), isso aconteceu devido ao período de climatização adequado, temperatura e umidade controladas, pelo qual os painéis passaram.

Os valores médios de absorção de água após 2 e 24 horas (Figura 8) não apresentaram diferença estatística entre os tratamentos em nenhum período. Os valores do presente trabalho foram inferiores ao encontrado por Carvalho et al. (2016) que trabalhando com compensados de *Pinus oocarpa* colados com adesivo fenol-formaldeído encontraram média de 57,32% de absorção total de água em 24h. Em outro trabalho realizado por Matos et al. (2019) os autores encontraram 69,75% de absorção de água em painéis de *Pinus oocarpa* colado com FF. Isso provavelmente ocorreu devido ao tipo de adesivo utilizado. Pois, ao adicionar o cardanol ao adesivo espera-se que a absorção de água seja reduzida, já que o cardanol apresenta característica hidrofóbica (FURTINI et al., 2022). Além disso, a lignina também é uma substância hidrofóbica (NASCIMENTO, 2007). Ao adicionar as nanoestruturas de lignina ao adesivo não houve diminuição na absorção de água (Figura 8). Situação semelhante ocorreu no trabalho de Kordkheili et al. (2021) em que a substituição de fenol por lignina modificada em resinas de FF aumentou a absorção de água. Além disso, ao aumentar o teor de lignina de 10 para 20% em peso no adesivo de lignina-fenol-formaldeído, a absorção de água dos painéis de

compensado aumentou após 2 e 24 horas de imersão. Segundo os mesmos autores, isso pode estar relacionado à diferença nas ligações formadas nos adesivos de lignina-fenol-formaldeído e fenol-formaldeído durante a síntese e devido a presença de grupos de ácido sulfônico absorventes muito sensíveis à água na lignina.

Figura 8- Absorção de água após 2 e 24 horas dos painéis em função da adição de nanoestruturas de lignina ao adesivo cardanol-formaldeído.



\*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto.

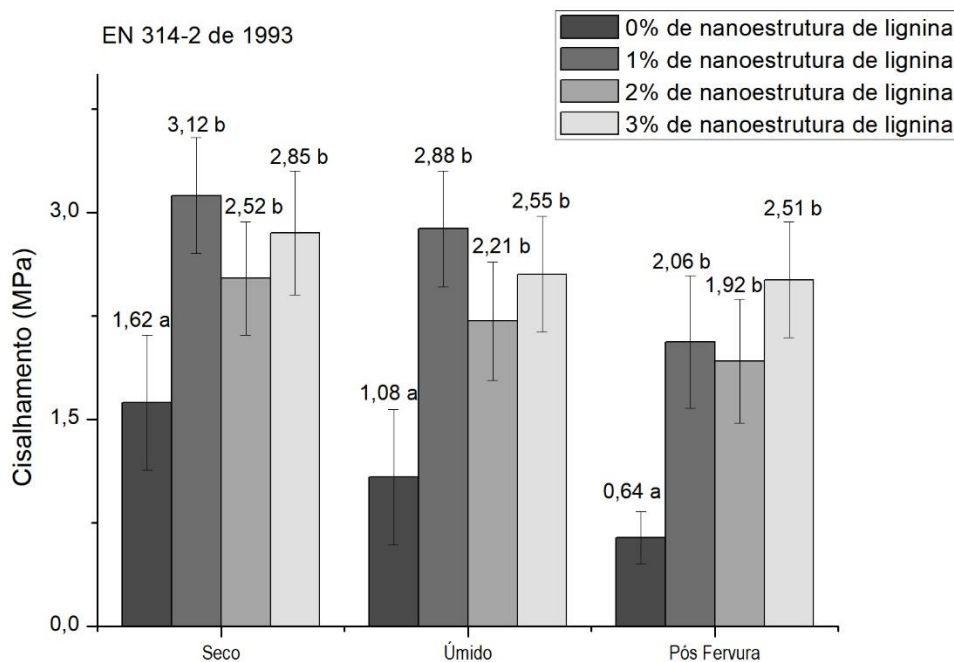
Os valores de resistência ao cisalhamento à seco (Figura 9) sofreram influência da concentração de nanoestrutura de lignina. Os painéis colados somente com cardanol-formaldeído tiveram o menor valor de resistência ao cisalhamento e se diferenciaram estatisticamente dos demais tratamentos. Os painéis desse trabalho atenderam aos requisitos conforme a norma EN 314-2 de 1993, em que painéis compensados devem atender o valor mínimo de 1,0 MPa para os testes nas condições de falhas na madeira.

Os valores desse trabalho para 0,1,2 e 3% de nanoestrutura de lignina foram de 1,62; 3,12; 2,52 e 2,85 MPa respectivamente, sendo semelhantes aos de Kordkheili et al. (2018) que

observaram que ao aumentar a porcentagem de substituição de fenol por lignina de 10 para 20% em peso, a resistência a seco dos adesivos foi aumentada de 2 para 2,4 MPa, enquanto que apenas o adesivo fenol-formaldeído apresentou 1,7 MPa.

Ao estudar a adição de nanoestruturas de celulose ao adesivo fenol-formaldeído Lengowski et al. (2021) também encontraram valores médios semelhantes ao desse trabalho para resistência ao cisalhamento nos ensaios à seco. Para a 1ª linha de cola, houve variação de 1,09 MPa (com de 0,064% de nanocelulose) a 1,950 MPa (com 0,038% de nanocelulose), enquanto para a 2ª linha de cola variou entre 1,32 MPa (com adesivo fenol-formaldeído) e 2,45 MPa (com 0,038% de nanocelulose). Adesivos modificados com nanoestruturas de forma geral possuem maior proporção de átomos em sua superfície. Com isso, as propriedades de superfície podem sobrepor as propriedades do material em seu tamanho normal, melhorando as propriedades mecânicas desses adesivos (FECHINE, 2020).

Figura 9- Resultados do teste de resistência ao cisalhamento à seco, úmido e pós fervura.



\*Médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto.

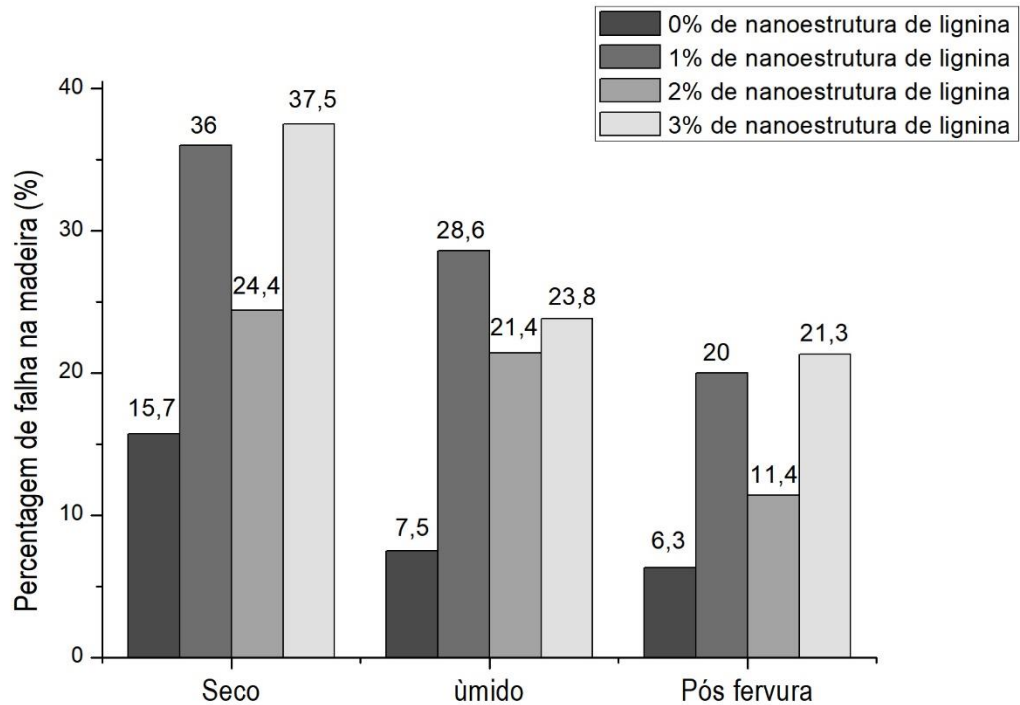
No cisalhamento úmido (Figura 9), todos os tratamentos foram superiores a 1,0 MPa e, portanto, atingem a norma EN 314-2 de 1993. Assim como no tratamento à seco, o tratamento úmido com 0% se diferenciou estatisticamente dos demais tratamentos que se mantiveram iguais. Os valores para as concentrações de 1,2 e 3% de nanoestrutura de lignina foram semelhantes ao encontrado por Feng et al. (2021) que para compensados de 3 camadas com adesivo de fenol formaldeído exibiram resistência de ligação úmida de 2,09 MPa. Os resultados do presente trabalho foram ainda, superiores ao encontrado pelos mesmos autores quando estudaram adesivos fenol-formaldeído com solução aquosa de lignina na proporção de peso de 25/75 e encontraram resistências de ligação secas e úmidas reduzidas de 1,74 MPa, para a úmida. Além disso, para o adesivo fenol-formaldeído com solução de lignina metilolada (50/50), a resistência ao cisalhamento de tensão úmida foi de 1,43 MPa.

No cisalhamento pós-fervura (Figura 9), todos os tratamentos atingiram as normas, exceto o tratamento com 0% de nanoestrutura de lignina. O tratamento de 0% foi diferente estatisticamente dos demais, que não apresentaram diferença entre si. Após fervura por 6 h, Lengowski et al. (2021) encontraram valores médios de cisalhamento variando para a 1ª linha de cola de 0,58 MPa (com ,064% de nanocelulose) a 0,75 MPa (adesivo fenol-formaldeído) e para a 2ª linha de cola variaram entre 1,20 MPa (adesivo fenol-formaldeído) e 1,55 MPa (com 0,064% de nanocelulose). A utilização de celulose nanofibrilada melhorou a interação do adesivo com a madeira, apresentando maior resistência em relação à amostra controle (LENGOWSKI et al., 2021). Da mesma forma, é possível observar no presente trabalho que a adição de nanoestrutura de lignina apresentou melhora na resistência ao cisalhamento, nas condições seca, úmida e pós fervura.

Além disso, foram verificados que os painéis avaliados, exceto o tratamento de 0% pós fervura, atendem aos critérios estabelecidos, podendo ser indicados para uso interior e exterior, pois de acordo com a Norma EN 314-2 (1993) o valor médio do cisalhamento em conjunto com a porcentagem de falha na madeira (Figura 10) proporciona uma avaliação mais completa e adequada sobre a qualidade da colagem. Conforme aumenta a tensão de cisalhamento a exigência em termos de falha na madeira reduz, até o momento em que pode ser desprezada, ou seja, quando a tensão de ruptura for muito alta (igual ou superior a 10,2 kgf/cm<sup>2</sup> ou 1,0 Mpa).

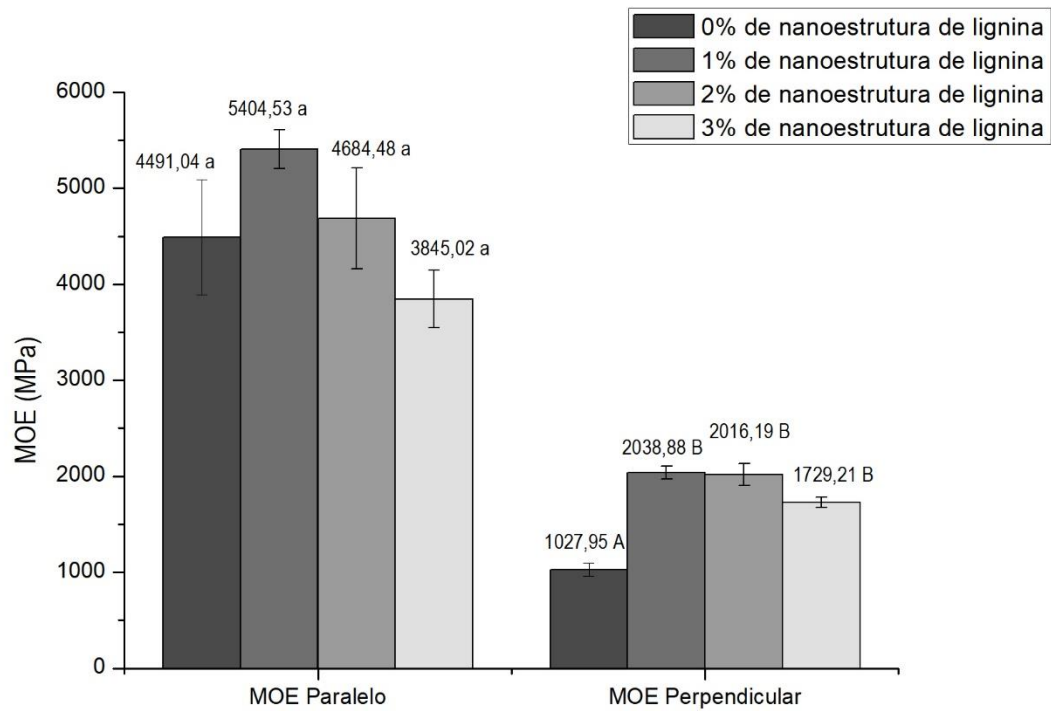
Lima et al. (2011) encontraram para compensados de *Eperua oleifera* percentagem de falha de 29,7% para painéis à seco e 48,6% pós fervura, sendo semelhante às encontradas nesse trabalho (Figura 10).

Figura 10- Percentagem de falha nas condições seca, úmida e pós fervura.



Conforme apresentado (Figura 11 e 12), todos os tratamentos, exceto os tratamentos do MOE perpendicular e MOR perpendicular de 0%, atenderam aos requisitos da Abimci (2007) para painéis de Pinus para uso estrutural externo, que exige valores mínimos de 28,05 MPa e 22,08 MPa para MOR no sentido paralelo e perpendicular, respectivamente; e 3275 MPa e 2169 MPa para o MOE na direção paralela e perpendicular, respectivamente. Para todo o teste de flexão estática, o único que apresentou diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre os tratamentos foi o módulo de elasticidade dos compensados colados com cardanol-formaldeído com 0% de nanoestrutura de lignina para o MOE e MOR perpendicular.

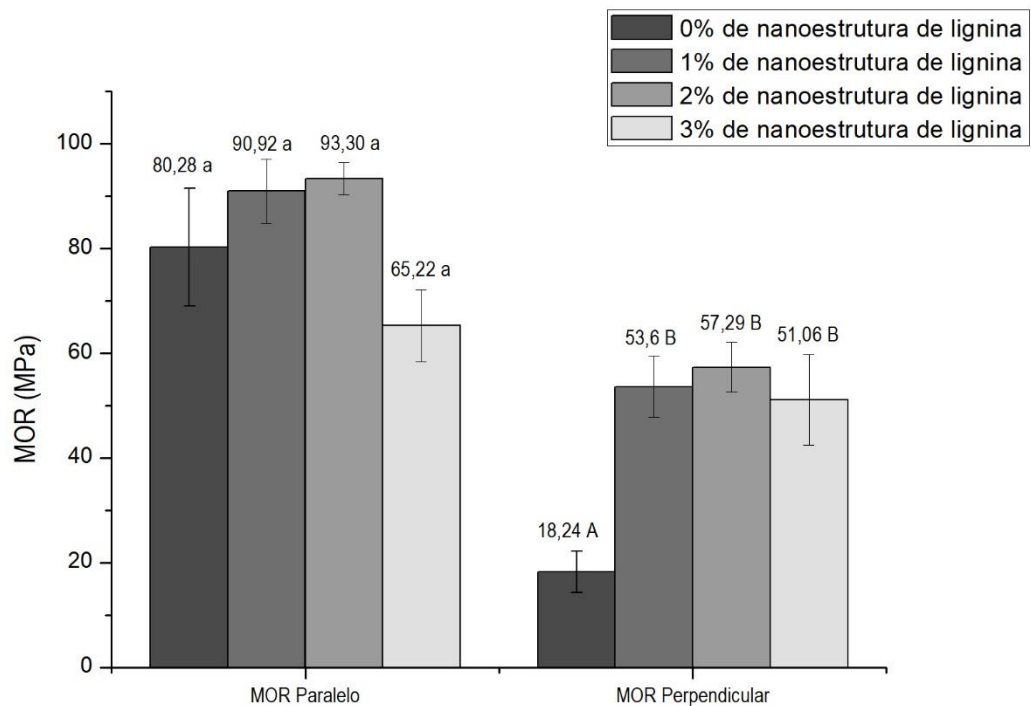
Figura 11- Módulo de elasticidade com flexão estática no sentido paralelo e perpendicular da grã.



\*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto.



Figura 12- Módulo de ruptura em flexão estática no sentido paralelo e perpendicular da grã.



\*Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não apresentam diferença significativa. Médias seguidas de mesma letra minúscula na coluna não apresentam diferença significativa; ambos pelo Teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade de acerto.

Os valores foram semelhantes aos encontrados por Reis et al. (2019) que estudando propriedades físico-mecânicas de compensados de *Pinus oocarpa* colados com fenol-formaldeído de 320 g/m<sup>2</sup> encontrou MOR paralelo de 56,8; MOE paralelo de 4912; MOR perpendicular de 31,5 e MOE perpendicular de 1808.

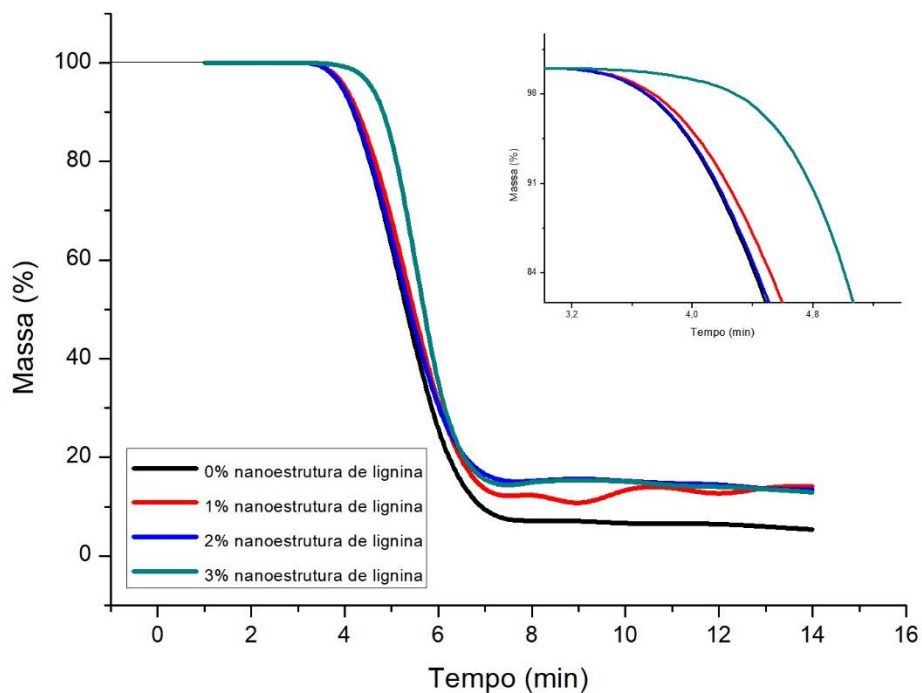
Outros valores semelhantes foram encontrados por Bilik e Trianoski (2022) que estudando propriedades físico-mecânicas de painéis de madeira compensada coladas com fenol-formaldeído formulado com adição de farinha de trigo e casca de coco, encontraram uma média de 45,36 para o MOR paralelo, 5139,78 para o MOE paralelo, 32,05 para o MOR perpendicular e 2590,96 para o MOE perpendicular.

Ao estudar compensados colados com adesivos lignina-fenol-formaldeído Magalhaes et al. (2019) obtiveram MOR paralelo de 10,29 MPa, MOR perpendicular de 38,42 MPa, MOE paralelo de 232,42 MPa e MOE perpendicular de 1804,41 MPa. Esses valores foram bem mais

baixos do que os encontrados nesse trabalho utilizando a lignina em nanoescala, sendo assim, é possível comprovar que as nanoestruturas de lignina se mostraram eficientes, visto que exceto o MOE perpendicular e MOR perpendicular com 0%, todos atenderam a norma.

Observa-se (Figura 13) que os painéis compensados produzidos com 1, 2 e 3% de nanoestrutura de lignina foram mais resistentes à combustão. Isso pode ser explicado porque a lignina é termicamente mais resistente que os carboidratos que compõem a madeira. Dessa forma, sua degradação térmica está situada entre 225 °C e 450 °C, com a presença de reações exotérmicas. Por volta de 200 °C ocorrem reações de desidratação e entre 150 °C e 300 °C ocorre o rompimento das ligações de carbono e, por fim, em torno de 300 °C, as ligações laterais alifáticas começam a romper fora do anel aromático (SCHNIEWIND, 1985).

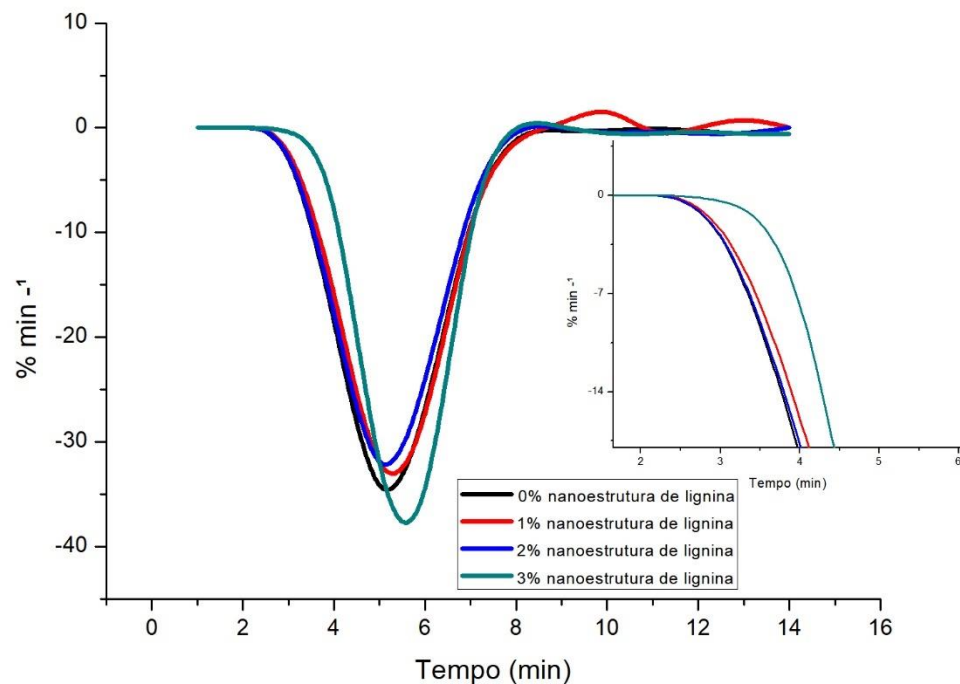
Figura 13- Relação de massa e tempo de combustão de painéis compensados produzidos com cardanol-formaldeído modificado com nanoestrutura de lignina.



O tempo de ignição para as placas com 0% de nanoestrutura de lignina ocorreu primeiro (Figura 14). Os demais tratamentos ocorreram logo em seguida, necessitando de mais energia para iniciar o processo de ignição. Além disso, é possível observar que as curvas de variação de massa em função do tempo das placas produzidas com 1 e 2% de nanoestrutura de lignina

apresentaram maior estabilidade térmica, havendo menor perda de massa durante o teste de combustibilidade.

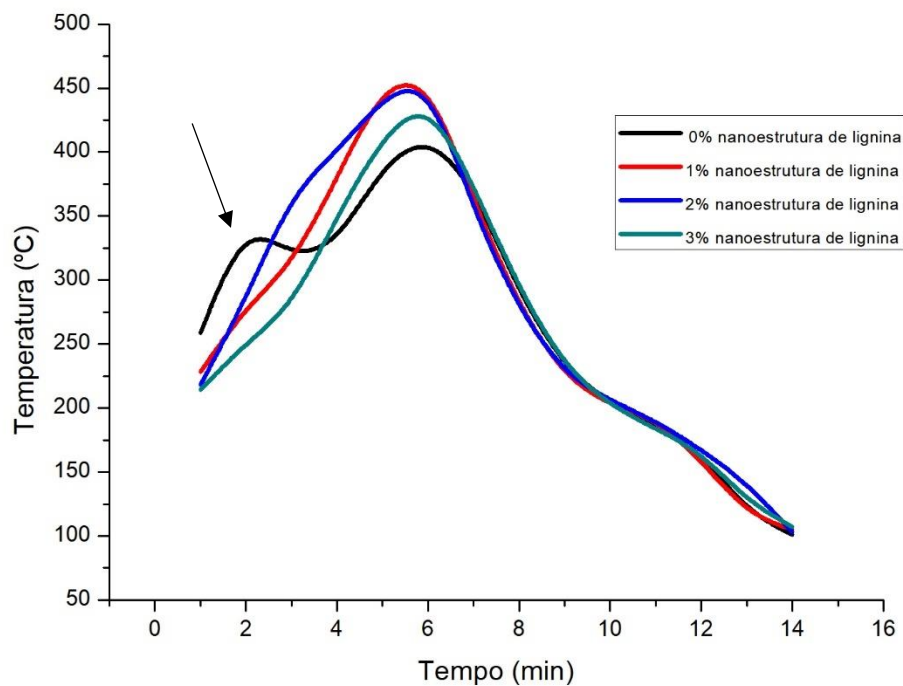
Figura 14- Variações na perda de massa em função do tempo de combustão de painéis compensados produzidos com cardanol-formaldeído modificado com nanoestrutura de lignina.



As variações de temperatura de acordo com o tempo de combustão dos painéis compensados (Figura 15) mostra que o maior pico foi obtido para o tratamento com 1, 2 e 3% de nanoestrutura de lignina. Isso se explica pelo fato de que a maior quantidade de carbono resulta no aumento da entalpia de combustão e no aumento da temperatura (FURTINI et al., 2022). Em seguida, o menor pico foi encontrado para a concentração de 0%. O primeiro pico na curva, indicado pela seta, surge após um período de aquecimento inicial, quando os gases voláteis da pirólise estão em quantidade suficiente para permitir a ignição por um acendedor de faísca externo para apoiar a ignição. O calor gerado pela combustão sustenta a pirólise da madeira, liberando assim mais voláteis. Posteriormente, a queda na curva corresponde à formação da camada isolante de carvão, onde a transferência de calor é mais difícil e o processo de pirólise é mais lento (Marney et al. 2008). O segundo pico na curva pode ter sido causado

pela queima da amostra e pela quebra do carvão, facilitando o escape de mais voláteis (Spearpoint e Quintiere 2000). Após a exaustão dos voláteis, a combustão em chamas termina e a curva retorna a uma linha de base estável. O menor teor de lignina pode ter influenciado na degradação dos painéis, pois esse componente possui maior poder calorífico devido às ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas fenil-propano, além do maior teor de carbono desse componente molecular da biomassa (HOWARD, 1973; DEMIRBAS, 2001; SHARMA et al., 2004).

Figura 15- Variação de temperatura durante o teste de combustibilidade de painéis compensados produzidos com cardanol-formaldeído modificado com nanoestrutura de lignina.



Em estudos com adesivo cardanol-formaldeído Furtini et al. (2022) observaram que aumentos de até 60% de cardanol retardaram com eficiência a combustão das placas, devido a composição química do cardanol, principalmente pela presença do anel aromático e pela posição das ligações duplas, necessitando assim de mais energia para que ocorra a degradação térmica. Resultados semelhantes foram encontrados também por Faria et al. (2023) onde observaram que embora o adesivo cardanol-formaldeído fosse mais resistente à combustão, a

adição de resíduo de feijão reduziu a estabilidade térmica do painel aglomerado. Sendo essa redução atribuída à composição química do resíduo do feijão, que continha mais extrativos e menos lignina.

Os resultados obtidos nesta pesquisa indicam que painéis compensados colados cardanol-formaldeído modificado com nanoestruturas de lignina poderiam reduzir a combustibilidade dos painéis ou retardar a combustão, demonstrando os benefícios do uso do cardanol em conjunto com as nanoestruturas de lignina para a produção de painéis utilizados nos setores moveleiro e de construção civil.

#### **4. CONCLUSÃO**

Devido às características adesivas e de resistência da lignina, além da formação de maior área superficial gerada pelas nanoestruturas, as propriedades tecnológicas dos painéis compensados foram influenciadas. Painéis compensados colados com cardanol-formaldeído modificado com nanoestruturas lignina e madeira de pinus apresentaram melhor resistência no cisalhamento na linha de cola e maior resistência a combustão em relação aos painéis feitos com cardanol-formaldeído. Além disso, a percentagem de falha na madeira atendeu a norma EN 314-2 (1993) em conjunto com o cisalhamento. Para o MOE e MOR todos os tratamentos, exceto MOE perpendicular e MOR perpendicular de 0%, atenderam aos requisitos da Abimci (2007). Além disso, apresentaram diferença estatística. O cardanol-formaldeído modificado com nanoestruturas de lignina mostrou-se um potencial adesivo utilizado nas indústrias de painéis de madeira, atendendo aos requisitos de comercialização.

A partir das características físico-mecânicas dos painéis compensados dessa pesquisa é possível a recomendação à adição de nanoestruturas de lignina ao adesivo cardanol-formaldeído na produção de painéis compensados com o objetivo de substituição aos adesivos comerciais. Recomenda-se que pesquisas futuras tenham como objetivos estudar o potencial de concentrações menores de nanoestruturas de lignina como agente modificador para melhorar as propriedades tecnológicas dos painéis e reduzir a toxicidade do painel.

## REFERÊNCIAS

ABIMCI - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE. Estudo Setorial 2007, 40p., (2007).

### Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

(2016) <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol188-6.pdf>. Acessado em 18 de outubro de 2022

AYDIN, I. Efeitos de algumas condições de fabricação na molhabilidade e adesão de folheados obtidos de várias espécies de madeira. Tese (Ph.D. em Engenharia Industrial Florestal) – **Universidade Técnica do Mar Negro**, Instituto de Ciências Naturais, Trabzon, Turquia.pp.270. 2004.

AZAMBUJA, R. R.; CASTRO, V. G.; TRIANOSKI, R.; IWAKIRI, S. Recycling wood waste from construction and demolition to produce particleboards. **Maderas Cienc. Technol.**, 20, 681–690, 2018.

BALDIN, T.; SILVEIRA, A. G.; VIDRANO, B. R. A.; CANCIAN, L. C. SPATT LL, HASELEIN CR Qualidade de painéis aglomerados produzidos com diferentes proporções de madeira e capim-annoni. **Rev Bras Cienc Agrar** 11:230–237. <https://doi.org/10.5039/agraria.v11i3a5376>.2016.

BILIK, A. C. B.; TRIANOSKI, R. Evaluation of the physico-mechanical properties of plywood panels and laminated veneer lumber of pinus glabra walt. **FLORESTA**, 52 (2), 323-331. 2022.

BRITO, F. M. S.; MENDES, L. M.; SILVA, P. X. S.; JÚNIOR, J. B. G.; PALUMBO, S. K. C. Caracterização tecnológica de painéis aglomerados constituídos de casca de pistache (*Pistacia vera*) e madeira de *Pinus oocarpa*; **Rev. Bras. Ciênc. Agrar.**, Recife, v.16, n.2, e8902, 2021.

BUFALINO, L.; ABINO, V. C. S.; SÁ, V. A.; CORREA, A. A. R.; MENDES, L. M.; ALMEIDA, N. A. Particleboards made from Australian red cedar: Processing variables and evaluation of mixed-species. **J Trop for Sci** 24:162–172 2012.

BUFALINO, L. et al. Particleboards made from Australian red cedar: processing variables and evaluation of mixed species. **Journal of Tropical Forest Science**, Kuala Lumpur, v. 24, n. 2, p. 162-172, 2012.

CAILLOL, S. Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives. **Current opinion in green and sustainable chemistry**, 14, 26-32.2018.

CARVALHO, A. G.; ZANUNCIO, A. V.; MORI, F. A.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; Adesivos naturais e sintéticos em painéis compensados; **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**; 7(1): 28-35, DOI: 10.12953/2177-6830/rcm.v7n1p28-35.2016.

CEN - EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. European Standard EN 314-2 - **Colagem do Compensado de Madeira** – Qualidade – Parte 2: Exigências de Teste. Bruxelas, 1993.

DE MAGALHÃES, M. A.; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A.; DA SILVA, C. M. S.; FIALHO, L. D. F.; FIGUEIRÓ, C. G.; FERREIRA, J. C.; Adição de lignina Kraft à resina fenólica para produção de compensados. **Ciência da Madeira**, 10 (2), 142-149. 2019.

DE MATOS, A. C.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; BORGES, C. C.; MATOS, L. C.; FERREIRA, J. C.; MENDES, L. M. Influência de diferentes composições estruturais de *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby e *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* (Schiede ex Schltdl) para a produção de compensados multilaminados. **Scientia Forestalis**, (124), 799-810.2019.

DEMIRBAS, A. Relações entre o conteúdo de lignina e os valores de aquecimento da biomassa. **Gerenciamento de Conversões de Energia**. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00050-9). 2001.

FARAH, A. N. I.; ZAIDON, A.; ANWAR, U. M. K.; RABIATOL-ADAWIAH, M. A.; LEE, S. H. Improved performance of wood polymer nanocomposite impregnated with metal oxide nanoparticle-reinforced phenol formaldehyde resin. **J. Tropical Forest Sci.**, 33, 77-87 2021.

FARIA, D. L.; SCATOLINO, M. V.; DE OLIVEIRA, J. E.; GONÇALVES, F. G.; SORIANO, J.; DE PAULA PROTÁSIO, T.; JUNIOR, J. B. G. Cardanol-based adhesive with reduced formaldehyde emission to produce particleboards with waste from bean crops. **Environmental Science and Pollution Research**, 30 (16), 48270-48287. 2023.

FECHINE, P. B. A. Avanços no desenvolvimento de nanomateriais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, (**Estudos da Pós-Graduação**). (2020). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633>. Acesso em: 22/10/2022.

FENG, S.; SHUI, T.; WANG, H.; AI, X.; KUBOKI, T.; XU, C. C. Properties of phenolic adhesives formulated with activated organosolv lignin derived from cornstalk. **Industrial Crops and Products**, 161, 113225. 2021.

FENG, S.; SHUI, T.; WANG, H.; AI, X.; KUBOKI, T.; XU, C. C. Properties of phenolic adhesives formulated with activated organosolv lignin derived from cornstalk. **Industrial Crops and Products** 161, 113225. 2021.

FURTINI, A. C. C.; BRITO, F. M. S.; JUNIOR, M. G.; FURTINI, J. A. O.; PINTO, L. M. A.; PROTÁSIO, T. P.; MENDES, L. M.; · GUIMARÃES JR, J. B. Substitution of urea–formaldehyde by renewable phenolic compound for environmentally appropriate production of particleboards; **Springer Nature**, DÓI <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20468-8>. 2022.

G. MASOUMEH, J.; KONNERTH E HV HERWIJNEN, J. **Appl. Polim. ciência**, 135 (8), 4589, 2018.

HAMEED, M.; RÖNNOLS, E.; BRAMRYD, T. Particleboard based on wood waste material bonded by leftover cakes of rape oil. Part 1: **The mechanical and physical properties of particleboard**. **Holztechnologie**, 6, 31–39. <http://dx.doi.org/10.3390/f11111166>. 2019.

HERNÁNDEZ, D.; FERNÁNDEZ-PURATICH, H.; CATALDO, F.; GONZÁLE, J. Particle boards made with *Prunus avium* fruit waste, **Case Studies in Construction Materials** 12, e0033. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00336>, 2020.

HOWARD, E. T. Heat of combustion of various Southern Pine materials. **Wood Science**, 5(3), 194-197. 1973.

IWAKIRI, S.; TRIANOSKI, R. **Painéis de Madeira Reconstituída**. FUPEF, Curitiba, p 7-8; 2020. IŽDINSKÝ, J.; VIDHOLDOVÁ, Z.; REINPRECHT, L. Particleboards from Recycled Wood. **Forests**, 11, 1166. <https://doi.org/10.3390/f11111166>. 2020.

JOSELEAU, J. P.; IMAI, T.; KURODA, K.; RUEL, K. Detection in situ and characterization of lignin in the G-layer of tension wood fibres of *Populus deltoids*. **Planta**, Berlin, v. 219, n.2, p. 338-345, 2004.

- KHEDARI, J., NANKONGNAB, N., HIRUNLABH, J., & TEEKASAP, S. New low-cost insulation particleboards from mixture of durian peel and coconut coir. **Building and Environment**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 59-65, 2004.
- KIM, H. J.; JIN, K.; SHIM, J.; DEAN, W.; HILLMYER, M. A.; ELLISON, C. J. Sustainable triblock copolymers as tunable and degradable pressure sensitive adhesives. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 8(32), 12036-12044. 2020.
- KLOCK, U. et al. Química da madeira. 3ª edição revisada. 86p. Curitiba, 2005
- KOLLMANN, F. F. P.; KUENZI, E. W.; STAMM, A. J. Principles of wood science and technology, vol II: **Wood based materials**. New York: Berlin-Heidelberg, 703p. 1975.
- KORDKHEILI, H. Y.; PIZZI, A. Properties of plywood panels bonded with ionic liquid-modified lignin–phenol–formaldehyde resin. **The Journal of Adhesion**, 94 (2), 143-154. 2018.
- KORDKHEILI, H. Y.; PIZZI, A. Improving properties of phenol-lignin-glyoxal resin as a wood adhesive by an epoxy resin. **European Journal of Wood and Wood Products**, 79, 199-205. 2021.
- LAMAMING, J.; HENG, N. B.; OWODUNNI, A. A.; LAMAMING, S. Z.A. B. D.; KHADIR, N. K., HASHIM, R.; HIZIROGLU, S. Characterization of rubberwood particleboard made using carboxymethyl starch mixed with polyvinyl alcohol as adhesive. **Composites Part B: Engineering**, 183, 107731. 2020.
- LENGOWSKI, E. C.; BONFATTI JÚNIOR, E. A, DALLO, R.; NISGOSKI, S.; MATTOS, J. L. M. D.; PRATA, J. G. Resina de fenol-formaldeído reforçada com nanocelulose para produção de painéis compensados. **Maderas. Ciencia y tecnología** 23. 2021.
- LIMA, N. N.; PIO, N. S.; CUNHA, U. S.; CARDOSO, F.; FILHO, L.; FILHO, J. B. Influência da gramatura na resistência da linha de cola aos esforços de cisalhamento em painéis compensados de *Copaifera duckei* Dawyer e *Eperua oleifera* Ducke; **Ciências Florestais Acta Amaz.** 41 (1); Mar 2011, DÓI <https://doi.org/10.1590/S0044-59672011000100010> 2011.
- GHORBANI, M.; LIEBNER, F.; HERWIJNEN, E. H. V. **Eur. J. Wood Wood Prod.**, 76 (1), 251–258, 2018.
- MAGALHÃES, M. A. de; VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. de C. O.; da SILVA, C. M. D.; FIALHO, L. de F.; FIGUEIRO, C. G.; FERREIRA, J. C. Adição de lignina Kraft à resina fenólica para a fabricação de compensados. **Ciência da Madeira**. 10(2): 142-149, 2019.
- MANCERA, C. E. L.; MANSOURI, N. E.; VILASECA, F.; FERRANDO, F.E. SALVADO, J. The effect of lignin as a natural adhesive on the physicochemical properties of *Vitis vinifera* fiberboards. **BioRes.** 6(3), 2851-2860. 2011.
- MARNEY DCO, RUSSELL L. J: Tratamentos combinados de retardante de fogo e preservativos de madeira para aplicações externas de madeira – uma revisão da literatura. **Fire Technol**, 44: 1–14. 10.1007/s10694-007-0016-6. 2008.
- MCGWIN, J. R.; G.; LIENERT, J.; KENNEDY, J. R. J. I. Formaldehyde exposure and asthma in children: a systematic review. **Environmental health perspectives**, 118(3), 313-317. 2010.



NDAZI, B. S.; KARLSSON, S.; TESHAI, J. V.; NYAHUMWA, C. W. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Composites Part A: applied science and manufacturing* 38:925–935. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.07.004>. 2007.

NASCIMENTO, R.A.A. Caracterização da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação dos compostos de degradação e reações envolvidas. 2007. 130 p. Tese (Doutorado em Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2007.

NOURBAKHSI, A.; BAGHLANI, F. F.; ASHORI, A. Nano-SiO<sub>2</sub> filled rice husk/polypropylene composites: Physico-mechanical properties. *Ind Crop Prod* 33:183–187. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.010> 2011.

PINATI, E.; FARIA, D. L.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; DE PAULA PROTÁSIO, T.; JÚNIOR, J. B. G. Painéis compensados sarrafeados produzidos com *Pinus oocarpa*, *Castilla ulei* e *Acrocarpus fraxinifolius*. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, 9(3). 2018.

REIS, A. H. S.; SILVA, D. W.; VILELA, A. P.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Physical-mechanical Properties of Plywood Produced with *Acrocarpus fraxinifolius* and *Pinus oocarpa*. *Floresta e Ambiente*, 26. 2019.

ROWELL, R. M.; GUTZMER, D. I.; SACHS, I. B. E.; KINNEY, R. E. “Efeitos dos tratamentos com óxido de alquileno na estabilidade dimensional da madeira,” *Wood Science* 9(1), 51-54. 1976.

SANTIAGO, S. B.; GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; SEGUNDINHO, P. G. A.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Colagem de madeira de eucalipto com adesivos naturais. *Revista Matéria*, v. 23, n. 3, e12151, <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180003.0485>. 2018.

SPEARPOINT M. J, QUINTIERE J. G: Predição da queima de madeira usando um modelo integral. *Combustão e Chama*, 123: 308–325. [10.1016/S0010-2180\(00\)00162-0](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00162-0). 2000.

SCHNIEWIND, A. P. Concise Encyclopedia of Wood and Wood-Based Materials. Nova York: Pergamon Press. p. 271-273, 1985.

SHARMA, R. K.; WOOTEN J. B.; BALIGA V. L.; LIN, X.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11-12), 1469-1482. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015> 2004.

SILVA, D.W. et al. MDP com partículas de eucalipto e palha de milho. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 853-862, 2015.

SILVA, D.W. et al. MDP com partículas de eucalipto e palha de milho. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 853-862, 2015.

STROESCU, M. STOICA-GUZUN, A., ISOPENCU, G., JINGA, S. I., PARVULESCU, O., DOBRE, T., & VASILESCU, M. Chitosan-vanillin composites with antimicrobial properties. *Food Hydrocolloids*, 48, 62-71. 2015.

TEODORO, R.; RAABE, J.; SILVA, D. W.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; DENZINTONOLI, G. H. Painéis de MDP funcionalmente graduados usando partículas de bambu. *Key Engineering Materials*, v. 668, p. 39-47, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.668.39>. 2015.

VEGA VILLARRUEL, D. C.; DE NOVAIS MIRANDA, E. H.; GOMES, D. A. C.; FURTINI, A. C. C.; DOS SANTOS, C. A.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B. Evaluation of the addition of wheat residues in the production of Pinus oocarpa agglomerated panels. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 1-8. 2013.

YADAV, R. Development of low formaldehyde emitting particle board by nano particle reinforcement. **Journal of Applied and Natural Science**, 13(4), 1187-1197. 2021.