



## **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS FENOL-FORMALDEÍDO EM DIFERENTES FORMULAÇÕES**

Laíssa F. CARVALHO<sup>1</sup>, Larissa C. SANTOS<sup>2</sup>, Juliana C. FERREIRA<sup>2</sup>, Angélica de Cássia O. CARNEIRO<sup>3</sup>, Ana Márcia M. L. CARVALHO<sup>3</sup>, Marcela F. ANDRADE<sup>2</sup>, Maria Clara M. COUTINHO<sup>1</sup>, Aline A. LIMA<sup>1</sup>

1 – Graduação em Engenharia Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil

2 – Pós-graduação em Ciência Florestal, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil

3 – Professor do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil

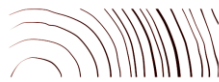
### **RESUMO**

O processo de produção de celulose gera uma lignina residual, existe forte tendência mundial em dar a esta lignina residual um aproveitamento mais nobre, de modo que se tem estudado a precipitação da lignina, a partir do licor negro, para uso em diversas finalidades, sendo uma delas os adesivos para madeira. O presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar adesivos fenólicos com inserção de lignina Kraft em sua síntese. Os adesivos foram produzidos com e sem substituição total do fenol por lignina fenolada a 15% em massa. Avaliou-se também o comportamento dos adesivos na presença e ausência de metanol (CH<sub>4</sub>O). Foram realizados quatro tratamentos: 1 - adesivo fenol-formaldeído sem metanol; 2 - adesivo fenol-formaldeído com metanol; 3 - adesivo lignina fenolada-formaldeído sem metanol; e 4 - adesivo lignina fenolada-formaldeído com metanol. A análise estatística das propriedades dos adesivos foi realizada no software Statistica. A partir da caracterização dos adesivos, observou-se que a viscosidade apresentou respostas dentro do esperado, com os adesivos sintetizados com metanol apresentando menores valores; o pH variou de 9 a 12, condizente com o observado na literatura; em relação ao teor de sólidos, observou-se diferença significativa entre todos os tratamentos, sendo que os adesivos que não receberam metanol em sua composição apresentaram os maiores valores; e não houve diferença significativa, entre os tratamentos, para o tempo de gelatinização, ou seja, mesmo com menor viscosidade, os adesivos com adição de metanol não sofreram alteração no tempo de cura.

**Palavras-chave:** Adesivos para madeira; lignina kraft; metanol.

### **ABSTRACT**

The pulp production process generates a residual lignin, and there is strong global trend of giving this residual lignin a nobler use, so that has been studied the precipitation of lignin from black liquor for use in various purposes, being one of them the adhesives for wood. This study aimed to synthesize and characterize phenolic adhesives with Kraft lignin inclusion in its synthesis. The adhesives were produced with and without total replacement of the phenol lignin phenolated to 15% by mass. It also assessed the behavior of adhesives in the presence and in the absence of methanol (CH<sub>4</sub>O). It were performed four treatments: 1 - adhesive phenol formaldehyde without methanol; 2 - phenol-formaldehyde adhesive with methanol; 3 -



adhesive phenolated formaldehyde lignin without methanol; and 4 - adhesive phenolated-formaldehyde lignin with methanol. Statistical analysis of the properties of the adhesive was carried out in the Statistica software. From the characterization of adhesives, it was observed that the viscosity reached within the expected responses, having lower values in adhesives synthesized with methanol; the pH ranged 9-12, consistent with that observed in the literature; in relation to solids, there was a significant difference between all treatments, and adhesives that did not receive methanol in its composition showed the highest values; and there was no significant difference between treatments for time gelatinization, or even with lower viscosity adhesives with the addition of methanol did not change in curing time.

**Keywords:** Adhesives for wood; Kraft lignin; methanol.

## 1. INTRODUÇÃO

Os adesivos são utilizados em várias etapas de beneficiamento da madeira, como na fabricação de aglomerados, compensados, MDF, chapas de partículas e etc (CARNEIRO, 2007).

O desenvolvimento de adesivos sintéticos, como os fenólicos, surgiu por volta de 1912, sendo os primeiros produtos genuinamente empregados em escala comercial. Esses adesivos deram novo impulso à indústria de chapas e painéis de madeira (SOBRAL FILHO, 1982).

Os seguimentos de maior utilização dos adesivos fenólicos são os que dizem respeito à indústria de madeira, de isolamento térmico e de compostos de moldagem, utilizados, por exemplo, na indústria automobilística e eletroeletrônica. Estima-se que cerca de 75% de toda o adesivo produzido seja consumido nessas três áreas de mercado, e de forma notável. Segundo Pizzi e Mittal (1994), adesivos a base de fenol-formaldeído e ureia-formaldeído são utilizados em 90% dos painéis à base de madeira produzidos, pelo processo seco, no mundo.

Segundo Lora e Glasser (2002), apenas uma pequena quantidade (1 a 2 %) da lignina gerada nas indústrias de celulose é precipitada e comercializada. A maior parte é utilizada pela própria indústria que, através da queima do licor negro, gera energia para abastecer a fábrica. Atualmente existe forte tendência mundial em dar à lignina residual deste processo um aproveitamento mais nobre, de modo que tem se estudado a precipitação da lignina, a partir do licor negro, para aproveitamento em diversas finalidades, sendo uma delas, em adesivos para madeira (PIZZI e MITTAL, 2003). Diversos trabalhos foram realizados utilizando diversas fontes e formas de extração de lignina, com o objetivo de adicioná-la aos adesivos fenólicos para a colagem da madeira. No entanto, salienta-se que a lignina oriunda do processo Kraft tem sido pouco estudada (MANCERA et al., 2011), sendo que os estudos tem se concentrado nas ligninas de gramíneas, por possuírem estruturas químicas mais reativas com formaldeído.

Alonso (2004) dá destaque ao uso da lignina como substituto do fenol, porém, para Mankar et al.(2012) isso só será eficaz se conseguirem a formulação dos adesivos com um custo menor. Segundo Pérez (2009) a lignina poderia ser utilizada como o substituto do fenol em resinas fenólicas porque em sua estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico, que podem reagir com o formaldeído.

Existe uma variedade de formulações de adesivos de lignina eficazes, mas nem todas podem ser utilizadas, devido a dois problemas geralmente encontrados: a formulação tende a ser corrosiva e o adesivo de lignina tende a retardar o tempo de prensagem, diminuindo consequentemente a produtividade em escala industrial (PIZZI e MITTAL, 2003). A fim de que as ligninas isoladas na madeira se tornem o componente primário para a formação de um



polímero com estrutura tridimensional, é necessário que esta substância insolúvel em meio aquoso reaja com reagentes que apresentem os pré-requisitos de compatibilidade e miscibilidade com a lignina. Se isso não acontecer, reações de modificações, com o intuito de aumentar sua reatividade, se fazem necessárias. Estas reações incluem a sulfonação, hidroximetilação, fenolação, alcooxilação, acrilização e muitas outras. Assim, as ligninas tratadas por estes processos são preparados para incorporação em vários tipos de resinas termofixas (GLASSER, 1989).

A maioria das tentativas industriais de utilização da lignina para adesivos de madeira é baseada em substituições parciais de fenol-formaldeído ou ureia-formaldeído (MANSOURI et al., 2007). Segundo Pizzi e Mittal (2003), a reação de condensação da lignina não tem sido efetiva devido ao baixo número de posições livres no anel aromático e a sua baixa reatividade. Entretanto, segundo Mansouri et al. (2007) a baixa reatividade da lignina com formaldeído pode ser superada. Çetin e Ozmen (2002) citam como uma potencial alternativa a fenolação, que naturalmente aumenta o número de sítios ativos na lignina de tal modo que pode ser utilizada em porcentagens elevadas nas formulações de adesivos para madeira.

Gothwal et al. (2010) afirmam que, no geral, os adesivos à base de lignina são comparáveis aos adesivos fenol-formaldeído, e podem ser utilizados para a confecção de painéis de madeira. ZHAO et al., (1993) efetuou a hidroximetilação da lignina Kraft obtida da madeira de *Pinus* e produziu resinas de lignina-fenol. Afirmou ainda, que os adesivos produzidos podem ser usados para a produção de chapas de partículas. Mancera et al. (2011) também confirmou a potencialidade de substituições parciais do adesivo fenol-formaldeído por lignina kraft (*softwood*) metiolada na confecção de painéis aglomerados. Neste estudo, avaliaram as propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos com diferentes porcentagens de lignina e observaram que o valor ótimo de substituição também foi de 15%. Os painéis aglomerados com 15% de lignina (em massa) obtiveram bons resultados, tanto para resistência à água quanto para as propriedades mecânicas.

Uma das matérias-primas do formaldeído é o metanol, ou álcool metílico ( $\text{CH}_4\text{O}$ ). Ele diminui a velocidade da reação de síntese adesiva e aumenta o tempo de gelatinização, mais que outros álcoois. O retardo ocorre pela formação de hemiformóis entre os álcoois e o formaldeído. Esta redução de reação causa uma menor concentração de formaldeído disponível (PIZZI e MITTAL, 1994), e seu uso se torna interessante quando se pretende adicionar lignina na síntese adesiva, para que não ocorra polimerização do adesivo ainda na fase de produção. Este fato está de acordo com o encontrado por Costa et al. (2002), que misturaram o adesivo resorcinol-formaldeído com fenol-formaldeído e com tanino-formaldeído nas temperaturas de 30 °C e 60 °C na presença e ausência de metanol, e puderam observar que o tempo de gelatinização das formulações feitas na presença de metanol, principalmente na temperatura de 30 °C, foi maior que nas formulações feitas na ausência do metanol. Isso mostrou que para a colagem, principalmente de espécies de alta massa específica (maior que 0,8 g.cm<sup>-3</sup>), e que apresentam maior dificuldade de absorção do adesivo, a colagem com metanol parece ser mais eficiente.

Assim, este estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar adesivos fenólicos com presença e ausência de metanol e adesivos fenólicos com substituição total do fenol por lignina kraft fenolada, também na presença e ausência de metanol.



## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi constituído por quatro tratamentos (quatro sínteses adesivas): testemunha (adesivo fenol-formaldeído sem adição de metanol); adesivo fenol-formaldeído com adição de metanol (formulação 1); adesivo com total substituição do fenol por lignina fenolada a 15% sem adição de metanol (formulação 2); e adesivo com total substituição do fenol por lignina fenolada a 15% com adição de metanol (formulação 3).

Tabela 1: Descrição dos tratamentos

Tratamento	Característica
1	Adesivo fenol-formaldeído – 100% fenol sem metanol (T)
2	Adesivo fenol-formaldeído – 100% fenol com metanol (TM)
3	100% lignina fenolada a 15% de substituição sem metanol (L)
4	100% lignina fenolada a 15% de substituição com metanol (LM)

### 2.1. Fenolação da Lignina

Devido à baixa reatividade das ligninas Kraft com o formaldeído, foi necessário realizar o processo de fenolação. A fenolação da lignina foi realizada conforme sugerido por Khan et al. (2004): a lignina foi adicionada a um béquer juntamente com o fenol (p.a.), em quantidades (em massa) para uma proporção de 15% de lignina. A mistura lignina-fenol foi levada a banho-maria a uma temperatura de 60 °C por 1 hora, em agitação, para a obtenção de uma massa homogênea (lignina fenolada), que foi utilizada na síntese de adesivo lignina-fenol-formaldeído.

### 2.2. Síntese Adesiva

Para a síntese do adesivo fenol-formaldeído foi adicionado a um balão de fundo chato de duas entradas (acoplado um condensador a uma entrada e um termômetro na outra) 81,08g de formaldeído, 48,45g de fenol, 20g de metanol (quando adicionado), e 4,8g de hidróxido de sódio (NaOH) a 50%. Estes reagentes foram submetidos a aquecimento a 85 - 90 °C e mantidos a essa temperatura por cerca de 2 horas, com adição paulatina de mais três cargas de 4,8g de hidróxido de sódio (NaOH) à 50%, sob constante agitação, feita por um agitador magnético.

A síntese dos adesivos de lignina-fenol-formaldeído foi realizada seguindo os mesmos procedimentos citados anteriormente, mas com a total substituição do fenol, na síntese, por lignina fenolada à 15% em massa.

### 2.3. Caracterização dos Adesivos

Para caracterização dos adesivos realizaram-se as mensurações de viscosidade, pH, teor de sólidos, e tempo de gelatinização, em três repetições para cada tratamento.

Foram determinadas as viscosidades dos adesivos de acordo com a norma americana ASTM D 1084-97 (método B). Utilizou-se um viscosímetro de Brookfield (cP), com haste (spindler) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão 100, em amostras de aproximadamente 80 mL.

Para a determinação do pH foi utilizado cerca de 100g dos adesivos, e as leituras foram feitas em pHmetro digital da marca Digimed.



O teor de sólidos dos adesivos foi calculado de acordo com Moslemi (1974), evaporando-se a água das amostras, contendo 1 g de adesivo, que foram levados à estufa a  $103 \pm 2$  °C até atingir massa constante.

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 1 g do adesivo, que foram colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foi aquecido até 170 °C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo. Seguindo a metodologia de Carneiro (2006).

#### 2.4. Análise Estatística

A análise estatística das propriedades dos adesivos foi realizada no software Statistica 7.0 (STATSOFT, 2007). Consideraram-se quatro tratamentos (incluindo a testemunha) com três repetições cada. Realizou-se a análise de variância (ANOVA) e, quando encontrada diferença significativa, foi realizado teste de Tukey, a 5% de significância.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão disponibilizados os dados da ANOVA das propriedades dos adesivos.

Tabela 2: Análise de variância para as propriedades dos adesivos sintetizados

Fonte de Variação	Quadrados Médios			
	Viscosidade	pH	Gelatinização	Teor de Sólidos
% de lignina	454.352,1*	1.656*	226,9 <sup>NS</sup>	31475,2*
Resíduo	93,7	0,020	0,2	0,50
CV (%)	92,5	3,5	12,1	7,6

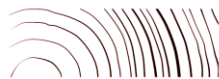
Em que: CV= coeficiente de variação; \*Significativo ou <sup>NS</sup>Não Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro, pelo teste F.

Foram encontradas diferenças significativas entre todos os tratamentos, para a viscosidade, o pH e o teor de sólidos. O alto coeficiente de variação encontrado para a viscosidade dos adesivos pode ser atribuído à grande diferença de viscosidade entre as sínteses que receberam metanol e as que não receberam. Na Tabela 3 encontram-se os desdobramentos do Teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 3. Valores médios das propriedades dos adesivos sintetizados seguidos do resultado do teste de médias.

	Viscosidade (cP)	pH	Gelatinização (min)	Teor de sólidos (%)
T	303 b	11,92 a	4,57 a	55,53 a
TM	21 c	11,92 a	4,69 a	50,15 c
L	420 a	12,06 a	3,8 a	53,36 b
LM	33 c	11,10 b	4,36 a	45,81 d

Médias seguidas da mesma letra (na coluna) não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de significância.



Para a viscosidade, encontraram-se resultados estatisticamente diferentes entre três dos tratamentos, sendo os maiores valores observados para os adesivos sem metanol (T e L). A diminuição drástica dos valores de viscosidade dos tratamentos com substituição do fenol pela lignina fenolada pode ser atribuída, a princípio, à presença do metanol em sua formulação: ele diminui a velocidade da reação de síntese adesiva e aumenta o tempo de gelatinização. O retardo ocorre pela formação de hemiformóis entre os álcoois e o formaldeído e esta redução de reação causa uma menor concentração de formaldeído disponível (PIZZI e MITTAL, 1994), e seu uso se torna interessante quando se pretende adicionar lignina na síntese adesiva, para que não ocorra polimerização do adesivo ainda na fase de produção. A viscosidade é um parâmetro importante a ser analisado na síntese adesiva, pois adesivos muito viscosos podem ter sua aplicação prejudicada, principalmente nos métodos por aspersão, porém, adesivos com viscosidades muito baixas, segundo Iwakiri (2005), podem gerar uma linha de cola faminta, devido à grande penetração nos poros da madeira, o que compromete a qualidade de adesão. Segundo Pizzi e Mittal (1994), o aumento nas viscosidades nos adesivos está diretamente relacionado ao aumento do peso molecular, que acontece durante sua polimerização, assim, é possível aumentar a viscosidade de adesivos muito fluidos, pela adição de cargas aos mesmos. Segundo Marra (1992), o desempenho do adesivo é dependente das suas propriedades reológicas. E dentre essas propriedades reológicas destaca-se a viscosidade como fator ponderante.

Somente observou-se diferença significativa para o pH do adesivo LM em relação aos demais. Para Marra (1992) os valores de pH para adesivos fenólicos para colagem de madeira de natureza alcalina variam de 9 a 12. Os valores obtidos estão dentro do esperado. Esse mesmo autor relata que na linha de cola, o alto pH tem duas funções importantes. Primeiro, a limpeza da superfície da madeira por dissolução de certos contaminantes que acabam fazendo parte do filme curado, porém tal fato gera um enfraquecimento da coesão do filme, mas esse enfraquecimento é superado pelo efeito benéfico da limpeza da superfície. E segundo, o inchamento da madeira e a abertura da estrutura da parede celular para melhorar a penetração e ancoramento do adesivo.

Para o tempo de gelatinização não foi observada diferença significativa entre os tratamentos. Esperava-se que os adesivos com metanol apresentassem um maior tempo de gelatinização, o que não ocorreu. Este comportamento era esperado com base em trabalho feito por Costa et al. (2002), que misturou o adesivo resorcinol-formaldeído com fenol-formaldeído e com tanino-formaldeído nas temperaturas de 30 °C e 60 °C na presença e ausência de metanol, e puderam observar que o tempo de formação de gel das formulações feitas na presença de metanol, principalmente na temperatura de 30 °C, foi maior que nas formulações feitas na ausência do metanol.

Quanto ao teor de sólidos, foram encontradas diferenças estatísticas entre todos os tratamentos. Os adesivos com metanol (TM e LM) apresentaram menor teor de sólidos, respectivamente, que aqueles sem metanol, o que pode ser justificado pela maior viscosidade destes últimos. O adesivo T apresentou um maior teor de sólidos e o adesivo LM, que continha lignina fenolada a 15% e metanol apresentou um teor menor. Uma possível interpretação para este resultado é que a reação da lignina com formaldeído, ao formar água, resultou em um teor de sólidos menor nestes adesivos do que nos adesivos com fenol. Mas à medida que se coloca maiores porcentagens de lignina, esse teor tende a subir, pois o máximo de água já foi formada e o teor de lignina volta a ser significativo. Abdelwahab e Nassar (2011) encontraram valores para teor de sólido em torno de 50,7 e 60,2%, quando estudaram a otimização da síntese de adesivo lignina-fenol-formaldeído. Porém, Dias (2014), estudando a



substituição do fenol por lignina fenolada em diferentes proporções, encontrou valores para teor de sólidos variando de 29 a 53%, e atribui esta diferença à reatividade da lignina com o formaldeído. Modificações no teor de sólidos dos adesivos fenólicos podem ser efetuados de acordo com as necessidades de colagem, tanto pela diminuição do teor de água, quanto pelo uso de aditivos a formulação adesiva (PIZZI e MITTAL, 1994).

#### **4. CONCLUSÃO**

A adição de lignina fenolada à síntese adesiva poderia ter causado aumento da viscosidade, porém esta pode ser controlada com a adição de metanol na síntese adesiva. No trabalho realizado para este estudo, a presença de metanol causou uma queda na viscosidade de tal forma que não poderia ser utilizado industrialmente, porém, esta propriedade pode ser controlada por modificações na receita adesiva, como uma diminuição na quantidade de metanol utilizada, ou ainda, adição de cargas e extensores aos adesivos. O pH das formulações desse trabalho variou de 9 a 12, também está dentro do citado na literatura. Os resultados encontrados para o teor de sólidos e para o tempo de gelatinização foram diferentes do esperado, mas nada que comprometa a utilização das formulações.

Assim, conclui-se que a introdução da lignina na síntese adesiva pode ser viável, principalmente como forma de dar um destino à este resíduo da indústria de celulose. Algumas modificações devem ser feitas no intuito de aumentar a viscosidade dos adesivos produzidos para que a interação com a madeira seja satisfatória, evitando, por exemplo, consumo excessivo do produto quando da aplicação e baixa resistência da linha de cola. Finalmente, pode-se assumir que, com mais estudos, a produção e utilização de adesivos lignina fenol formaldeído pode ser viável.

#### **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF/UFV), aos Laboratórios de Propriedades da Madeira e de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM/UFV), à Sociedade de Investigações Florestais (SIF/UFV) e à Fapemig,

#### **REFERÊNCIAS**

ABDELWAHAB, N. A.; NASSAR, M. A. Preparation, optimisation and characterization of lignin phenol formaldehyde resin as wood adhesive. *Pigment & Resin Technology*, London, v. 40, n. 30, p. 169-174, 2011. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:0002972 07600015>. Acesso em: 25 maio. 2015.

ALONSO, M. V. et al. Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 419, n. 1/2, p. 161-167, Sept. 2004.

AMERICAN STANDARD OF TESTING METHODS. ASTM D 1084 – 97. Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives. West Conshohocken, PA, 1997



BROWNING, B.L. The chemistry of wood. New York: Robert E. Krieger publishing Company, 1975. 689p.

CARNEIRO, A. C. O. Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg., nas propriedades dos adesivos. Tese (Doutorado), UFV, Viçosa, 2006.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL B. R.; PEREIRA, F. A. Adesivos e sua importância na indústria madeireira. In: OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. (Eds.). Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro II. Vitória: Gráfica Aquarius, 2007, p 99-128.

ÇETIN, N. S.; OZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production – 1. International Journal of Adhesion and Adhesives, Guildford, 2002.

DIAS, L. M. S. Síntese e caracterização de adesivos de lignina Kraft de eucalipto. Dissertação (Mestrado), UFLA, Lavras, 2014.

GLASSER, W.G. Cross-linking options for lignins. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Adhesives from renewable resources. Washington, 1989. p. 44-53 (ACS symposium series).

GOMIDE, J. L. Polpa de Celulose: química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa, Minas Gerais, Imprensa Universitária, 1979, 50p.

GOTHWAL, R. K.; MOHAN M. K.; GLOSH P. Synthesis of low cost adhesives from pulp & paper industry. Journal of Scientific & Industrial Research, New Delhi, v. 69, p. 390-399, 2010.

IWAKIRI, S. Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: FUPEF, 2005. 247 p.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M.; MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. International Journal of Adhesion and Adhesives, Guildford, v. 24, n. 6, p. 485-493, Dec. 2004. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000223647800005>. Acesso em: 22 maio. 2015.

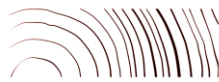
LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin. Journal of Polymers and the Environment. Heilderberg, 2002.

MANCERA, C et al. The effect of lignin as a natural adhesive on the physicomechanical properties of *Vitisvinifera* fiberboards. Bioresource, Essex, v.6, n.3, p.2851-2860, 2011.

MANKAR, S. S.; CHAUDHARI A. R.; SONI I. Lignin in phenol-formaldehyde adhesives. International Journal of knowledge Engineering, Ipswich, v. 3, n. 1, p. 116-118, 2012.

MANSOURI et al. Synthetic resin free Wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. Journal Wood Product. V. 69, p. 221-229, 2010.





MANSOURI, N.E.; PIZZI, A; SALVADO, J. Lignin-based polycondensation resins for Wood adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, 2007.

MARRA, A. A. *Technology of Wood Bonding – Principles in Practice*. New York, Van Nostrand Reinhold. p. 453-454. 1992.

MOSLEMI, A. A. *Particleboard*. Carbondale: Southern Illinois University Press, 1974. v. 1. 243 p.

NIMZ, H. Lignin-based wood adhesives. In: PIZZI, A. (Ed.) *Wood Adhes. Chem. Technol.*, New York: Dekker, 5:247-288, 1983.

PÉREZ, J. M. M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. 2004 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

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

PIZZI, A; MITTAL, K. L. *Handbook of adhesives technology*. New York, 2003

SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. 2.ed. New York: Academic Press, 1992. 293p.

STATSOFT, INC. *Statistica (data analysis software system)*, version 7. 2007. <[www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)>

ZHAO, L.W.; GRIGGS, B.F.; CHEN, C.L.; GRATZL, J.S. Utilization of softwood kraft lignin as adhesive for the manufacture of reconstituted wood. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 14(1):127, 1993.