



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Instituto de Química

Danielle do Carmo Pereira

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADESIVA DO
ÁCIDO RICINOLÉICO, ÁCIDO CÍTRICO E
TANINO/ÁCIDO CÍTRICO PARA PAINÉIS DE
MADEIRA AGLOMERADA (MDP)

Trabalho de Conclusão de Curso

Brasília – DF

2017

Danielle do Carmo Pereira

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADESIVA DO
ÁCIDO RICINOLÉICO, ÁCIDO CÍTRICO E
TANINO/ÁCIDO CÍTRICO PARA PAINÉIS DE
MADEIRA AGLOMERADA (MDP)

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador (a). Dra. Sarah Silva Brum

Co-orientador (a). Dr. Divino Eterno Teixeira

Brasília – DF

2017

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e infinito amor.

À minha mãe, por todo apoio, carinho e dedicação.

Aos meus colegas de trabalho, que fizeram trocas de serviço para que eu conseguisse frequentar as aulas durante todo o curso.

À professora Dra. Sarah Brum, por aceitar me orientar neste trabalho, e também pelo apoio, confiança, dicas e ensinamentos transmitidos.

Ao analista ambiental Dr. Divino Teixeira, por aceitar me co-orientar, por todo conhecimento compartilhado, paciência, orientações e suporte.

À querida Ana Paula Nakamura, pela paciência e dedicação, por ter me ajudado e me ensinado tanto em todas as etapas de fabricação e testes dos painéis.

Ao técnico ambiental João Evangelista Anacleto, pela condução dos ensaios mecânicos.

Ao Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro, agradeço imensamente pelo apoio e disponibilização do espaço, materiais e equipamentos. E a todos os funcionários do LPF, que contribuíram de maneira direta ou indireta para o desenvolvimento experimental do trabalho. Agradeço especialmente ao Lula, por estar sempre disposto a ajudar e por ter me auxiliado tanto durante as etapas de trituração, montagem dos colchões e prensagem dos painéis.

Ao Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB, pelo espaço, materiais e espectroscopia FTIR.

À Central Analítica do Instituto de Química da UnB e aos seus técnicos, pelas análises de CHN e Termogravimetria.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálises do Instituto de Biologia da UnB e aos seus técnicos, pela realização da microscopia eletrônica de varredura.

Às professoras que fazem parte da banca, agradeço-lhes pela disponibilidade e atenção.

RESUMO

Os adesivos de madeira comerciais comumente utilizados para a produção de painéis de partículas aglomeradas são à base de matéria-prima derivada de petróleo e formaldeído, que é uma substância cancerígena. Por isso, foi avaliada a capacidade de aglutinar partículas de aglomerado de média densidade de três substâncias renováveis: ácido ricinoléico de óleo de mamona, ácido cítrico e mistura tanino/ácido cítrico. Painéis de partículas de eucalipto foram fabricados com densidade $0,8 \text{ g/cm}^3$ através de prensagem à quente, sob temperatura de 180°C por 10 min, com um teor de 18% das substâncias em teste. Sob essas condições de prensagem, somente o ácido ricinoléico não foi capaz de aglutinar as partículas. Posteriormente, os painéis colados com ácido cítrico e mistura tanino/ácido cítrico foram cortados em corpos de prova e testados em ensaios físicos e mecânicos para que suas propriedades fossem avaliadas. Os resultados dos ensaios de flexão estática e tração perpendicular mostraram que os painéis de ácido cítrico apresentaram maior resistência mecânica, rigidez e melhor adesão interna entre as partículas do que aqueles adesivados com tanino/ácido cítrico. No teste de imersão em água por 24 horas, os corpos de prova de tanino/ácido se decompuseram e as placas com ácido cítrico apresentaram um inchamento um pouco superior ao valor exigido pela ABNT NBR 14810-2. Espectros de FTIR mostraram que houve maior polimerização nos painéis com ácido cítrico do que com tanino/ácido cítrico. Os resultados, em geral, indicaram que deve-se, em trabalhos futuros, variar as condições de prensagem para encontrar a temperatura e duração de prensagem ótimas para esses dois adesivos. Por fim, realizou-se uma comparação entre os custos dos adesivos testados e os preços de alguns adesivos comerciais.

Palavras-chave: adesivos de madeira, painel de partícula aglomerada, adesivos de fontes renováveis.

ABSTRACT

The commercial adhesives commonly used for the production of particleboards are based on material derived from petroleum and formaldehyde, which is a carcinogen. Therefore, the ability to adhesion of medium density particleboards (MDP) of three renewable and non-toxic substances was evaluated: castor oil, citric acid and tannin/citric acid mixture. Eucalyptus particleboards were fabricated at a density of 0.8 g/cm^3 by hot pressing, at a temperature of 180°C for 10 min, with a solid content of 18% of the materials tested. Under these pressing conditions, only ricinoleic acid was unable to agglutinate the particles. Afterwards, the particleboards with citric acid and tannin/citric acid mixture were cut into specimens and tested to evaluate their physical and mechanical properties. The results of the static bending and internal bonding tests showed that the citric acid MDP presented higher mechanical strength, stiffness and better internal adhesion between the particles than those obtained with tannin/citric acid. In the 24 hour water immersion test, the tannin/acid samples were decomposed and the citric acid samples presented a swelling slightly higher than the values required by ABNT NBR 14810-2. FTIR spectra showed that there was more polymerization in the citric acid MDP than tannin/citric acid. The results, in general, indicate that in future work, the pressing conditions should be varied to find the optimum temperature and press time for these two adhesives. Finally, the costs of the adhesives tested were compared to the prices of some commercial adhesives.

Keywords: wood adhesives, agglomerated particleboard, renewable sources adhesives.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação estrutural das unidades da cadeia de celulose.....	17
Figura 2 - Representação estrutural da lignina e de suas unidades.....	18
Figura 3 - Unidades de açúcares presentes em hemiceluloses.	18
Figura 4 - Representação de cadeias poliméricas.	20
Figura 5 - Exemplo de policondensação entre um diálcool e um diácido.	22
Figura 6 - Representação estrutural do triacilglicerol e do ácido.....	23
Figura 7 - Estrutura do ácido cítrico.	24
Figura 8 - Representação de parte da estrutura química dos taninos.....	26
Figura 9 - Aspersão da solução de tanino/ácido cítrico	30
Figura 10 - Etapas para montagem de colchão.....	32
Figura 11 - Prensa hidráulica da marca INDUMEC.....	32
Figura 12 - Painel após a prensagem a quente.....	32
Figura 13 - Esquema dos corpos de prova retirados de cada painel.....	34
Figura 14 - Pontos de medição no corpo de prova	37
Figura 15 - Máquina de Ensaio Universal.....	38
Figura 16 - Corpo de prova antes e depois da ruptura.	39
Figura 17 - Bloco para ensaio de Tração Perpendicular	40
Figura 18 - Corpo de prova antes e depois da ruptura.	41
Figura 19 - Curvas de TG e DTG do eucalipto.	42
Figura 20 - Representação do ácido ricinoléico	44
Figura 21 - Espectro do eucalipto sem tratamento e prensagem.	46
Figura 22 - Espectro de eucalipto prensado com ácido cítrico.....	47
Figura 23 - Espectro de eucalipto prensado com mistura tanino/ácido cítrico.....	48
Figura 24 - Espectro de eucalipto prensado com ácido ricinoléico.	49
Figura 25 - Micrografias.	50
Figura 26 - Micrografias dos painéis.	51
Figura 27 - Corpos de prova antes e depois do ensaio de imersão em água.	53
Figura 28 - Reação de poliesterificação entre biopolímeros do eucalipto e ácido cítrico.....	53
Figura 29 - Reação de poliesterificação entre tanino e ácido cítrico.	54
Figura 30 - Gráficos comparativos.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do óleo de mamona.	22
Tabela 2 - Análise CHN do eucalipto antes e depois da prensagem.	45
Tabela 3 - Resultados dos testes físico-mecânicos dos painéis.	52
Tabela 4 - Quadro-resumo comparativo.	55
Tabela 5 - Valores mínimos para MOR, MOE e LI e máximo para Inchamento.	59
Tabela 6 - Média de preço comercial de materiais e de resinas.	60
Tabela 7 - Preço das resinas testadas.	61
Tabela 8 - Comparação entre custos das resinas testadas e preços de resinas comerciais.	61
Tabela 9 - Dados dos adesivos.	71
Tabela 10 - Painéis com ácido cítrico.	72
Tabela 11 - Painéis com tanino e ácido cítrico.	73
Tabela 12 - Valores de probabilidade de significância.	73

LISTA DE EQUAÇÕES

(Equação 1) Teor de umidade.....	35
(Equação 2) Densidade	36
(Equação 3) Inchamento em espessura	37
(Equação 4) Módulo de ruptura.....	39
(Equação 5) Módulo de elasticidade	39
(Equação 6) Resistência à tração perpendicular	41
(Equação 7) Ganho de carbono	45
(Equação 8) Massa da chapa seca.....	71
(Equação 9) Massa de partículas secas	71
(Equação 10) Massa de sólidos de adesivo	72
(Equação 11) Massa do solvente	72
(Equação 12) Massa de partículas úmidas	72
(Equação 13) Massa total do colchão	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

B.S. - Base seca

FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)

Gpa - Giga Pascal

IE – Inchamento em espessura

LI – Ligação interna

LPF - Laboratório de Produtos Florestais

MDP - Painel de aglomerado de média densidade

MDF - Painel de fibra de média densidade

MOE - Módulo de Elasticidade

MOR - Módulo de Ruptura

MPa - Mega Pascal

NBR - Norma Brasileira

SFB - Serviço Florestal Brasileiro

UnB - Universidade de Brasília

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
1. OBJETIVOS	12
1.1 OBJETIVO GERAL	12
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	13
2.1 PRODUÇÃO E CONSUMO DE PAINÉIS DE MADEIRA.....	13
2.2 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS MADEIREIROS	14
2.3 ADESIVOS	15
2.4 GÊNERO EUCALIPTO	16
2.5 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	16
2.6 POLIMERIZAÇÃO.....	19
2.7 ÓLEO DE MAMONA.....	22
2.8 ÁCIDO CÍTRICO	23
2.9 TANINO	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	28
3.2 LOCAIS DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO	28
3.3 PREPARO DAS PARTÍCULAS	28
3.4 PREPARO DOS ADESIVOS	29
3.4.1 Preparo do ácido ricinoléico.....	29
3.4.2 Preparo da solução de ácido cítrico	29
3.4.3 Preparo da solução de tanino-ácido cítrico	29
3.5 MISTURA DOS ADESIVOS NAS PARTÍCULAS	30
3.6 SECAGEM DAS PARTÍCULAS COM OS ADESIVOS DE ÁCIDO CÍTRICO E TANINO-ÁCIDO CÍTRICO	31
3.7 FORMAÇÃO DOS COLCHÕES	31
3.8 Prensagem dos colchões.....	32
3.9 CONDICIONAMENTO DO PAINÉIS.....	33
3.10 PAINÉIS DE TESTE.....	33
3.11 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS	33
3.12 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS ..	34

3.12.1	Ensaio de propriedades físicas	34
3.12.1.1	Teor de umidade	34
3.12.1.2	Densidade aparente	35
3.12.1.3	Absorção de água e inchamento 24 hs	36
3.12.2	Ensaio de propriedades mecânicas	37
3.12.2.1	Flexão Estática	38
3.12.2.2	Tração Perpendicular ou Ligação Interna	40
3.13	MICROSSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	GRÁFICO TG/DTG	42
4.2	PAINÉIS DE TESTE.....	43
4.3	ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN	45
4.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	46
4.5	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	49
4.6	RESULTADOS DOS TESTES FÍSICOS E MECÂNICOS.....	51
4.6.1	Comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos	55
4.6.2	Adequação à NBR 14810-2 (ABNT, JUNHO de 2013).....	58
4.7	COMPARAÇÃO DE PREÇOS DE RESINAS	60
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
6.	CONCLUSÃO	64
7.	REFERÊNCIAS.....	65
8.	ANEXOS.....	71
8.1	ANEXO 1 - DADOS DOS ADESIVOS UTILIZADOS.....	71
8.2	ANEXO 2 - CÁLCULOS DE MASSAS DE PARTÍCULA E DE ADESIVO PARA OS PAINÉIS.....	71
8.3	ANEXO 3 - DADOS DE PRENSAGEM.....	72
8.4	ANEXO 4 - TESTE T.....	73

INTRODUÇÃO

O uso de painéis de madeira tem se tornado cada vez mais popular e seu mercado mais competitivo e relevante para a economia ao contribuir para a geração de divisas e empregos e para o aproveitamento de resíduos do beneficiamento de madeira (CAMPOS, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Os produtos derivados de madeira são uma proposta interessante para ampliar os materiais empregados em diversas áreas como indústria de construção civil e moveleira. Isso porque a madeira possui propriedades únicas quando empregada como material para a construção, tais como força, flexibilidade, resistência, durabilidade e isolamento. Os painéis de partículas aglomeradas de média densidade (MDP), nesse sentido, são largamente empregados na confecção de divisórias, móveis para o interior e comerciais de linhas reta (CAMPOS, 2004; IWAKIRI, 2005).

A tecnologia de produção de MDP se desenvolveu principalmente após a Segunda Guerra Mundial em função da escassez de matéria-prima e da necessidade de redução de perdas na indústria devido à exploração florestal. No Brasil, a produção de painéis teve início em 1966 e sua fabricação geralmente se dá a partir de pequenos fragmentos de material lignocelulósico, geralmente madeira, aglutinados por adesivo sintético ou outro aglomerante, sendo o conjunto prensado a quente, por tempo suficiente para que ocorra a cura da resina (MENDES & IWAKIRI, 2003).

Os principais adesivos empregados na fabricação de painéis à base de madeira são os adesivos sintéticos, destacam-se o fenol-formaldeído, a uréia-formaldeído, a melamina-formaldeído e poliuretanas. Entretanto, esses adesivos apresentam dois grandes empecilhos: possuem substâncias tóxicas e de fontes não renováveis em suas composições e aqueles à base de formol, podem liberar essa substância, que é cancerígena e/ou mutagênica, na prensagem a quente (CAMPOS, 2004; IWAKIRI, 2005).

Diante disso, há uma tendência crescente de buscar substituir tais produtos, o que faz avançar as pesquisas para a busca de novos adesivos que sejam biodegradáveis, não-poluentes, originados de insumos renováveis e que sejam viáveis economicamente para serem aceitos pelas indústrias (DIAS, 2004; VIEIRA, 2005).

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a capacidade adesiva de três materiais para painéis de partículas aglomeradas de média densidade: ácido ricinoleico, ácido cítrico e mistura tanino-ácido cítrico.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a faixa de temperatura ideal para a prensagem da biomassa utilizada através de análise termogravimétrica TG/DTG;
- Realizar análises CHN e FTIR das partículas de eucalipo in natura e após as prensagens para verificar suas propriedades químicas;
- Realizar microscopia eletrônica de varredura das partículas de eucalipto e dos painéis para verificar suas respectivas superfícies;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis;
- Verificar se os valores obtidos nos ensaios das propriedades dos painéis se enquadram à ABNT NBR 14810-2 de Junho de 2013 e
- Avaliar os custos dos adesivos propostos em relação aos adesivos sintéticos comumente utilizados na indústria.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PRODUÇÃO E CONSUMO DE PAINÉIS DE MADEIRA

Os painéis de partículas de madeira aglomerada são produzidos com partículas de material lignocelulósico, geralmente madeira, aglutinados com adesivos sintéticos ou outro aglomerante através de termoprensagem (OLIVEIRA *et. al.*, 2010).

Esse tipo de painel surgiu na Alemanha na década de 40, como consequência do seu isolamento advindo da 2ª Guerra Mundial. Devido à grande dificuldade para se produzir lâminas de boa qualidade para compensados, restaram apenas os resíduos de madeiras (DONATI, 2010).

No Brasil, somente em 1966, as chapas de madeira aglomerada começaram a ser fabricadas pela indústria iniciada pelo grupo francês *Louis Dreiffus*, que criou a empresa Placas do Paraná, em Curitiba. O incentivo veio da disponibilidade de matéria-prima para esse segmento, devido aos abundantes resíduos produzidos pela indústria moveleira da região sul (MATTOS *et al.*, 2008).

Segundo o Anuário Estatístico de Base Florestal para o Estado de Santa Catarina (2016), a produção mundial de painéis reconstituídos tem crescido a cada ano, tendo apresentado taxas anuais de 3,0% e de 29,9% no período 2006-2015. A produção global totalizou, em 2014, 216,7 milhões m³, dos quais 51% foram de MDP (110,9 milhões m³), 43% de MDF (93,5 milhões m³) e somente 6% (12,3 milhões m³) de chapa de fibra.

A indústria moveleira e a construção civil são os principais consumidores de produtos reconstituídos, porque há uma tendência mundial em substituir a madeira maciça, o que proporciona grandes benefícios ecológicos, econômicos e sociais. Sendo a confecção de divisórias, paredes não estruturais e estruturais, vigas e pequenos objetos, as principais utilizações desses produtos (RENZO, 2008).

Além disso, de acordo com Renzo (2008) esse segmento tem se destacado em especial pela otimização do uso de madeiras menos nobres, promovendo produtos de alto valor agregado. Outro fator favorável na produção de produtos reconstituídos é o uso de madeiras oriundas de florestas plantadas, o que contribui para reduzir a pressão sobre as florestas nativas.

A China foi o país que apresentou a maior produção mundial de painéis reconstituídos em 2014, 39% (83,5 milhões m³) do total global. Os Estados Unidos

responderam por 9% (19,3 milhões m³) e o Brasil ocupou a 7ª posição do ranking. (ANUÁRIO ESTATÍSTICO DE BASE FLORESTAL PARA O ESTADO DE SANTA CATARINA, 2016).

Segundo Mendes *et al.* (2003a), a considerável defasagem do Brasil em relação aos principais países produtores se deve à baixa competitividade e, principalmente, à falta de recursos voltados para avanços tecnológicos na área, porém, essa desigualdade pode ser reduzida com a mudança do perfil da indústria brasileira.

A produção brasileira de painéis reconstituídos está voltada principalmente ao mercado interno (89% em 2015), atendendo aos segmentos de móveis e construção civil e abrange um número reduzido de empresas cujas unidades industriais concentram-se nas regiões Sudeste e Sul do país. Em 2015, o estado de São Paulo respondeu por 49% do total nacional de produção, seguido pelo Paraná com 30% e Santa Catarina com 12% (ANUÁRIO ESTATÍSTICO DE BASE FLORESTAL PARA O ESTADO DE SANTA CATARINA, 2016).

2.2 APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS MADEIREIROS

A preocupação em reduzir o impacto ambiental causado pela agroindústria tem estimulado estudos sobre as potencialidades e possibilidades de aproveitamento dos resíduos lignocelulósicos. Isso porque a reutilização dos resíduos, além de apresentar a vantagem ambiental, representa uma fonte de baixo custo, abundante, renovável e prontamente disponível de biomassa para novos produtos (BRUM, 2007; BOA, 2014).

No processamento da madeira, a geração de resíduos sólidos ocorre desde o corte da árvore até as etapas de processamento. Grandes quantidades de resíduos madeireiros são gerados nas serrarias e indústrias, os quais são muitas vezes inutilizados e armazenados em locais inadequados (BOA, 2014).

Conforme o Relatório da IBÁ (2016), o setor de árvores plantadas foi responsável, em 2015, por cerca de 46,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo desse total, 33 milhões (70,5%) gerados pelas atividades florestais e 13,8 milhões (29,5%) pelas industriais.

Diante disso, a produção de painéis de madeira aglomerada se apresenta como uma alternativa para o aproveitamento dos resíduos e como forma de agregar valor ao material.

Entretanto, conforme Carneiro *et al.* (2004) e Passos *et al.* (2006) citados por Boa (2014), os custos dos adesivos são um grande entrave, pois podem equivaler até 60% do investimento de um novo produto. Assim sendo, a busca por novos adesivos que sejam menos

tóxicos e, ao mesmo tempo, baratos, é de extrema importância.

2.3 ADESIVOS

Conforme Iwakiri (2005) e Cognard (2005), citados por Wilczak (2014), adesivos são substâncias usadas com a finalidade de unir dois ou mais elementos, podendo ser encontrados sob a forma líquida, pastosa, granular, ou mesmo como filmes ou pós. Obtêm-se os adesivos, normalmente, a partir de misturas de polímeros e resinas e eles se solidificam através de alguns processos, tais como, secagem, polimerização e cura por agentes reticulantes.

Os adesivos sintéticos mais utilizados para painéis de madeira aglomerada são: melamina-formaldeído, ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, tanino-formaldeído e poliuretanas. Sendo o fenol derivado do benzeno, que é sintetizado a óleo; a uréia derivada da amônia; a melamina e o formaldeído, derivados do petróleo e as poliuretanas produzidas a partir de isocianatos e polióis (IWAKIRI, 2005; CAMPOS, 2004, RENZO, 2008).

O grande problema das resinas à base de formaldeído é que podem liberar esse composto orgânico volátil irritante e altamente tóxico durante a prensagem a quente, o que degrada a qualidade do ar interior, afetando o conforto humano, a saúde e a produtividade (CARVALHO *et al.*, 2016).

Solal *et al.* (2008), citado por Wilczak (2014), informou que a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, mudou a classificação do formaldeído de grupo 2A - substância provavelmente cancerígena para o homem – para o grupo 1 – substância comprovadamente cancerígena para o homem em junho de 2004.

O fenol e os isocianatos também são um grave problema à saúde do trabalhador que manipula esses compostos durante a fabricação de adesivos. Isso porque os isocianatos são tóxicos, capazes de irritar e causar lesões alérgicas nas membranas e mucosas do sistema respiratório (NOGUEIRA, 2010).

E o fenol aparece entre os mais preocupantes poluentes orgânicos devido à alta toxicidade, à sua característica de se acumular nos organismos e à dificuldade de sua biodegradação. São conhecidos os efeitos negativos do fenol à saúde humana, pois sua contaminação pode ocorrer por inalação, absorção pela pele e o contato pode gerar graves queimaduras e até mesmo a morte (SILVEIRA, 2013).

Diante disso, a Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer, de acordo com Iarc (2004), citado por Wilczak (2014), recomenda a utilização de adesivos menos tóxicos e

que, principalmente, liberem menos formaldeído.

A tendência, então, é o desenvolvimento de adesivos não poluentes, biodegradáveis e de fontes renováveis. Por isso, o trabalho testará a utilização de ácido ricinoléico, presente no óleo de mamona; ácido cítrico, presente em frutas cítricas e tanino, presente em cascas de árvores e frutos, para fazer adesivo para painel de aglomerado.

2.4 GÊNERO EUCALIPTO

De acordo com Muñiz (2002), citado por Renzo (2008), a árvore Eucalipto é originária da Austrália, Tasmânia e ilhas da Oceania e pertence ao Gênero *Eucalyptus*, que possui mais de 600 espécies. São árvores de grande porte, crescimento rápido e alto índice de produtividade, as quais encontraram, no Brasil, ótimas condições de clima e solo para se desenvolverem.

A área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 7,8 milhões de hectares em 2015, correspondendo a um crescimento de 0,8% em relação ao ano de 2014. Sendo que, desse total, os plantios de eucalipto ocuparam 5,6 milhões, o que representa 71,8% do total (RELATÓRIO IBÁ, 2016).

O crescimento da área de eucalipto foi de 2,8% a.a. nos últimos cinco anos. E o seu plantio ocorreu principalmente nos estados de Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (15%). Sendo este último, o responsável por 450 mil hectares nos últimos cinco anos (RELATÓRIO IBÁ, 2016).

Assim sendo, devido à grande disponibilidade no país e suas propriedades, como a resistência da sua madeira, o eucalipto se apresenta como uma boa fonte de matéria prima para painéis de madeira aglomerada.

2.5 CONSTITUIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

De um modo geral, os materiais lignocelulósicos são constituídos por compostos estruturais celulares (celulose, lignina, polioses) e constituintes menores. Estes últimos incluem, segundo Sjöström (1981) e Tsoumis (1991), citados por Brum (2007), compostos orgânicos chamados de extrativos (ésteres, álcoois, esteróides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio).

A madeira do eucalipto basicamente é constituída pela seguintes macroestruturas: celulose, hemicelulose, lignina, moléculas de reserva energética (ex. amido, sacarose e óleos)

e proteínas. A quantidade de cada composto pode variar de acordo com o solo do local da colheita, condições climáticas, a espécie em questão, entre outros fatores (REVISTA DA MADEIRA, 2010).

A celulose, de acordo com Sjöström (1981), citado por Brum (2007), é um polissacarídeo pertencente ao grupo dos carboidratos, cuja unidade monomérica é a β -D-glucose, unida por ligações glicosídicas do tipo 1-4, originando um biopolímero linear. Os anéis dos resíduos sucessivos de glucose são ligados nos grupos terminais OH. Essa união ocorre com a perda de uma molécula de água e a unidade da cadeia é chamada de celobiose. Assim, a celulose é resultado da união de várias unidades de celobiose e representa cerca de 40-45% da biomassa de eucalipto.

A celulose é responsável pela formação da estrutura permanente da parede celular das plantas e suas unidades de D-glucose são ricas em grupamentos hidroxilas (OH^-). Isso favorece a formação de interações intramoleculares que reforçam o caráter linear da molécula e, intermoleculares entre celulosas, que favorecem a formação das microfibrilas, proporcionando resistência física e química à estrutura (NAKAY, 2014).

A estrutura da celulose encontra-se na Figura 1.

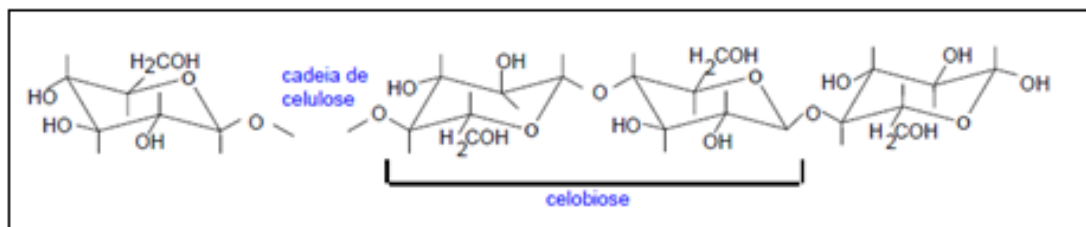


Figura 1 - Representação estrutural das unidades da cadeia de celulose. Retirado de Ramires (2010), pág. 59.

Barbosa *et al.* (2008) define a lignina como um composto de alto grau de complexidade e grau de polimerização maior que o da celulose e preenche os espaços entre a celulose e a hemicelulose, ligando-se de forma covalente a esta.

Assim, devido às ligações cruzadas que faz com os diversos polissacarídeos, a lignina confere à parede celular resistência a ataques microbiológicos, resistência mecânica e à degradação bioquímica. Além disso, participa do sistema de transporte interno de água, nutrientes e metabólitos. O teor de lignina é de aproximadamente 20 - 30% das biomassas de eucalipto (BARBOSA *et al.*, 2008; BRUM 2007; NAKAY, 2014; SOARES *et al.*, 2014).

A estrutura química da lignina e de suas unidades encontram-se na Figura 2.

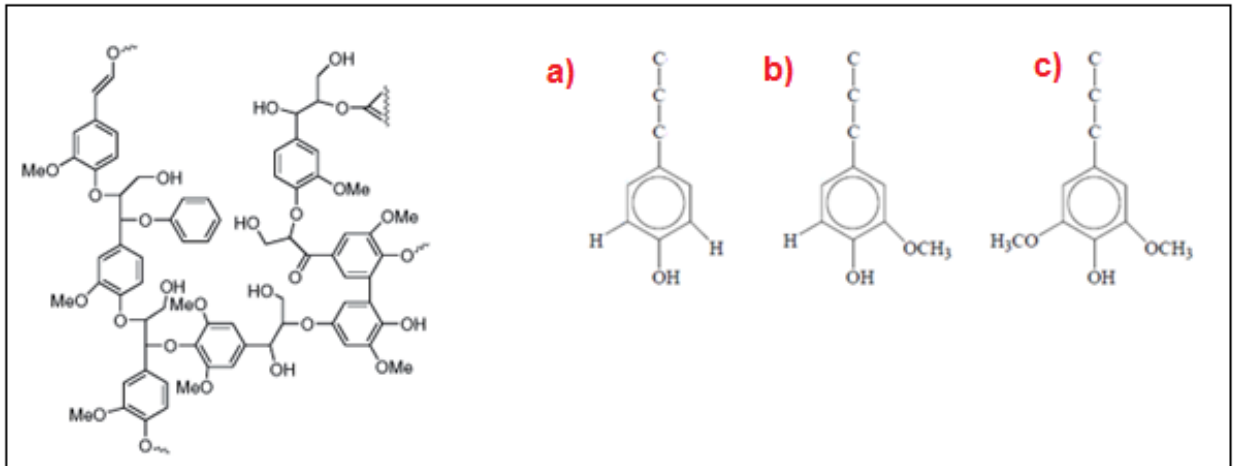


Figura 2 - Representação estrutural da lignina e de suas unidades. a) Para-hidroxifenila; b) guaiacila ; c) siringila.

Adaptado de Ferreira *et al.* (2009), página 625 e Ramires (2010), página 41.

Outro componente essencial que desempenha funções de regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas são as hemiceluloses, que correspondem, segundo Nakay (2014), de 16% a 24% da biomassa de eucalipto.

Elas atuam como agente de ligação entre a celulose e a lignina, pois a lignina se liga à hemicelulose formando uma matriz, a qual envolve a celulose, proporcionando resistência física e química à parede celular. As hemiceluloses são polissacarídeos formados por diferentes unidades de açúcares dos grupos das pentoses, hexoses, deoxiexoses e ácidos hexurônicos, cujas estruturas químicas encontram-se na Figura 3 (BRUM, 2007).

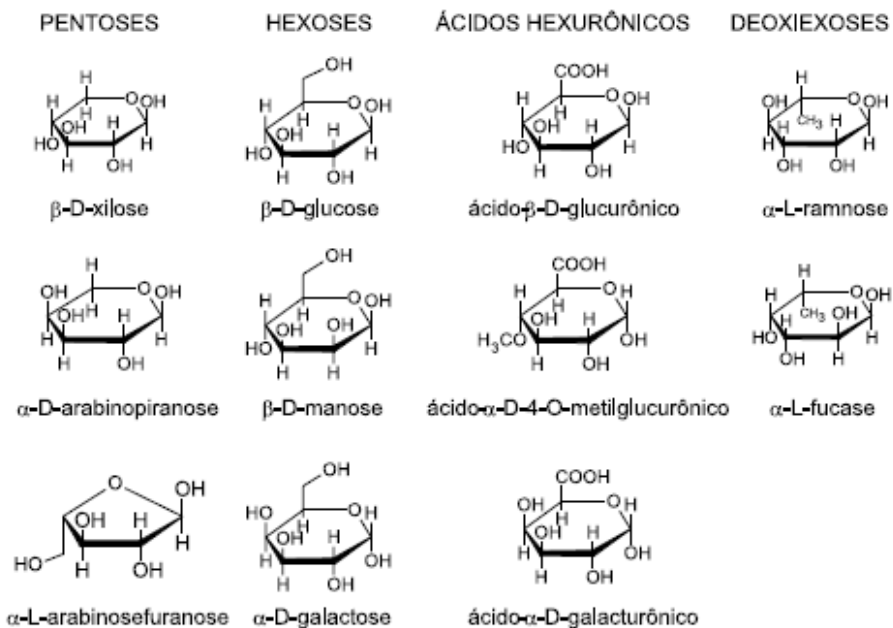


Figura 3 – Unidades de açúcares presentes em hemiceluloses.

Retirada de Brum (2007), página 13.

Os constituintes menores costumam ser divididos em dois grupos: os compostos orgânicos (extrativos) e os inorgânicos (cinzas). Os extrativos representam 2,5 a 5% da composição da madeira e as cinzas, até 1% (BRUM, 2007; NAKAY, 2014).

Segundo Fengel & Wegener (1991), citados por Brum (2007), das principais classes de compostos orgânicos que compõem os extrativos, têm-se os compostos fenólicos (taninos, lignanas, flavonóides e seus derivados) que conferem propriedades fungicidas (proteção contra a biodegradação) e coloração; terpenos, responsáveis pelo odor característico, e compostos alifáticos (álcoois, alcanos, ésteres de glicerol, entre outros).

Sobre os constituintes inorgânicos, Fengel & Wegener (1991), citados por Brum (2007), explicam que, apesar de se apresentarem em pequenas quantidades nos materiais lignocelulósicos, possuem funções importantes no metabolismo da planta e são essenciais para seu crescimento e desenvolvimento. Sendo os cátions mais encontrados: potássio, cálcio, magnésio, manganês, sódio, fósforo e cloro, e os ânions carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfonatos.

2.6 POLIMERIZAÇÃO

Nos dois últimos séculos, a incessante busca por novos materiais levou o homem à descoberta e à produção dos polímeros sintéticos e seus derivados. A partir da década de 1930, a tecnologia de polímeros se desenvolveu rapidamente e a utilização de materiais poliméricos tem aumentado cada vez mais (PÉRES, 2014).

Conforme Lucas *et al.* (2001), citado por Péres (2008), página 2:

“Polímero é uma macromolécula, de alto peso molecular, onde este alto peso molecular origina-se da repetição de segmentos ao longo da cadeia. O prefixo *poli* significa muitos e o sufixo *mero* significa partes.”

Outros conceitos são indispensáveis para uma boa compreensão desse tipo de material, são eles: monômeros, meros, polimerização e resina. Monômeros são compostos químicos que reagem para a formação de polímeros. Meros são as unidades repetitivas da cadeia polimérica. Polimerização refere-se à reação química através da qual os monômeros se combinam para gerar o polímero. E resinas são materiais solúveis e fusíveis que amolecem gradualmente sob aquecimento e apresentam peso molecular de médio a alto (MANO & MENDES, 1999).

As cadeias dos polímeros podem ser de três tipos: lineares, ou seja, sem ramificações

podendo apresentar conformação em zigue-zague; ramificadas com maior ou menor complexidade e reticuladas, que são mais complexas, com ligações cruzadas (“*crosslinks*”) (MANO & MENDES, 1999).

A Figura 4 apresenta esses três tipos de cadeia de polímeros.

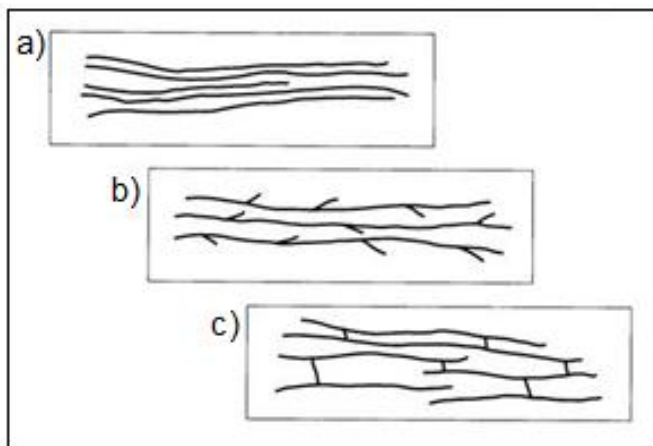


Figura 4 - Representação de cadeias poliméricas. a) Cadeias sem ramificações; (b) cadeias com ramificações e (c) cadeias reticuladas.

Retirada de Mano & Mendes (1999).

De acordo com Mano & Mendes (1999), o tipo de cadeia interfere diretamente nas propriedades do polímero. Os ramos laterais, por exemplo, dificultam a aproximação de cadeias poliméricas, reduzindo, assim, as interações moleculares, o que prejudica as propriedades mecânicas, atuando como plastificantes internos de polímero.

Por outro lado, as ligações cruzadas entre as moléculas originam estruturas bi ou tridimensionais de alta massa molar, em um processo denominado de reticulação, que amarra as cadeias, impedindo que uma deslize sobre a outra. Isso aumenta a resistência mecânica do material, tornando o polímero insolúvel e infusível (MANO & MENDES, 1999).

Conforme Odian (2004), citado por Immich (2009), o grau de reticulação influencia diretamente a rigidez do material. Reticulações leves conferem boas propriedades de recobrimento para polímeros. Elevados graus de reticulação conferem alta rigidez e estabilidade dimensional (sob condições de calor) para os polímeros. Assim, a estrutura se torna mais rígida com o aumento da reticulação.

Algumas substâncias funcionam como agentes reticulantes, promovendo ou regulando a formação das ligações covalentes entre cadeias poliméricas, unindo-as para criar uma estrutura mais rígida. Podem ser citados o ácido maléico, formaldeído, glutaraldeído, entre outros (IMMICH, 2009).

Os polímeros podem ser classificados de acordo com alguns critérios, sendo quatro deles de grande importância para o entendimento do trabalho desenvolvido: origem do polímero; fusibilidade e/ou solubilidade; estrutura química da cadeia polimérica e método de preparação (MANO & MENDES, 1999).

Quanto à origem, o polímero pode ser natural ou sintético. Os polímeros naturais são aqueles encontrados na natureza, tais como: carboidratos, proteínas, ácidos nucleicos, celulose e lignina. Os polímeros sintéticos são aqueles que não ocorrem naturalmente, são obtidos em reações e processos químicos, por exemplo, polietileno e poliuretanas (MANO & MENDES, 1999).

Conforme a estrutura química da cadeia polimérica, ou seja, conforme os grupos funcionais presentes na macromolécula, os polímeros podem ser poli-hidrocarbonetos, poliamidas, poliésteres, poliacetais, poliuretanas, etc (MANO & MENDES, 1999).

Através das características de fusibilidade e/ou solubilidade, os polímeros podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos são aqueles que se fundem por aquecimento e se solidificam por resfriamento em um processo reversível e podem ser dissolvidos em solventes adequados. Os polímeros lineares ou ramificados são exemplos desse tipo de material. Já os polímeros termorrígidos assumem estrutura reticulada, com ligações cruzadas, por aquecimento ou outra forma de tratamento, o que os deixa infusíveis (MANO & MENDES, 1999).

Em relação ao método de preparação, de acordo com Mano & Mendes (1999), os polímeros, em geral, podem ser classificados em polímeros de adição e polímeros de condensação.

A síntese por adição é, resumidamente, uma reação em cadeia que, uma vez iniciada, proporciona um crescimento muito rápido ao polímero e apresenta alto grau de polimerização logo no início. Porém, apresenta pouca conversão e não há formação de subprodutos. Os materiais se formam a partir de um ou mais monômeros que se conectam entre si formando uma macromolécula (MANO & MENDES, 1999; PÉRES, 2008).

Já a síntese de polímeros por condensação caracteriza-se por ser uma reação em etapas, em que não se distingue o início da formação do polímero, o crescimento ou a interrupção deste (MANO & MENDES, 1999).

As policondensações envolvem reações reversíveis com mecanismos que se mantêm os mesmos ao longo de todo o processo. O crescimento da cadeia depende da remoção de moléculas pequenas, como HCl, H₂O, KCl e NH₃. Conforme os segmentos moleculares vão sendo incorporados, o sistema reacional se torna mais viscoso, dificultando

ou impedindo a eliminação desses subprodutos, o que prejudica o deslocamento do equilíbrio, tornando o crescimento da cadeia mais vagaroso. Devido a isso, o peso molecular dos polímeros de condensação normalmente é menor do que os polímeros de adição (MANO & MENDES, 1999).

Um exemplo de polimerização por condensação é a reação de diálcoois e diácidos formando poliésteres com a eliminação de água, exemplificada na Figura 5.

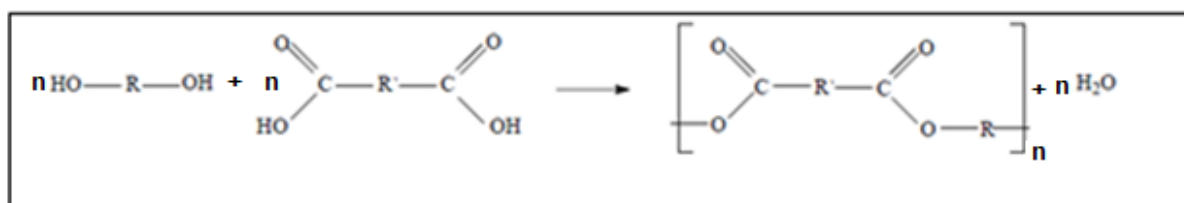


Figura 5 - Exemplo de policondensação entre um diálcool e um diácido.
Retirada de Péres, 2014, página 19.

2.7 ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona, também conhecido como óleo de rícino, é obtido por extração via prensagem a frio ou por solventes, de bagas da mamoneira da espécie *Ricinus communis L.*, de acordo com Muller (1978), citado por Péres (2014).

Segundo Limberger (2013), nos óleos, em geral, os triacilgliceróis correspondem a cerca de 90% e podem ser separados por saponificação seguida de acidificação. A composição química do óleo pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do óleo de mamona.

Ácido Graxos	%
Ricínolico	89,5
Linoléico	4,2
Oléico	3,0
Palmítico	1,0
Esteárico	1,0
9,10-di-hidroxi-esteárico	0,7
Eicosanóico	0,3
Linolênico	0,3

Retirada de Péres (2014), página 14.

No óleo de rícino, o principal constituinte é o triacilglicerol do ácido ricínolico, denominado triricinoleína (LIMBERGER, 2013).

A química do óleo de mamona está voltada ao ácido ricínolico, cuja fórmula

molecular é $C_{18}H_{34}O_3$, conforme ilustra a Figura 6 (LIMBERGER, 2013).

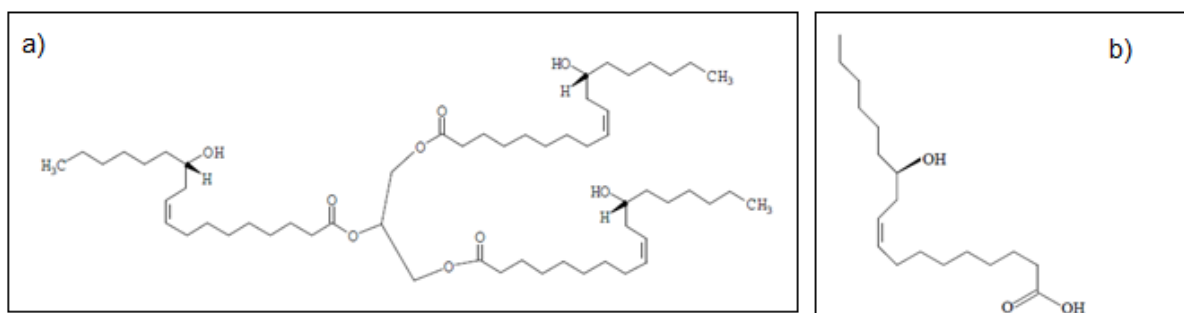


Figura 6 - Representação estrutural do triacilglicerol e do ácido. a) Triricinoleína; b) ácido ricinoléico. Retiradas de Limberger (2013), página 9 e Péres (2014), página 14.

Os usos e aplicações do óleo de mamona se estendem a diversas áreas: fármacos, cosméticos, lubrificantes, formulações de tintas e plásticos, fabricação de nylon e proteção anti-corrosiva. O ácido ricinoléico é utilizado em fármacos; como aditivos para tintas, óleos solúveis, óleos de corte e antiferrugem (VARGAS, 2009).

Péres, em 2014, produziu, em seu trabalho de doutorado, biopoliéster baseado no ácido ricinoléico com e sem catalisadores de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . As reações sem nanopartículas magnéticas atingiram o seu estado estacionário somente após 14 horas. Para as reações na presença de nanopartículas magnéticas, com superfície modificada por moléculas orgânicas, o estado estacionário foi alcançado em 6 horas.

Neste trabalho, tentar-se-á dar outra aplicabilidade ao ácido ricinoléico: utilizá-lo como adesivo para painéis de madeira aglomerada, visto que isso seria uma forma de substituir adesivos baseados em derivados de petróleo.

Será, então, avaliada a possibilidade de reação de poliesterificação direta, sem catalisador, via prensagem a quente, entre os grupos hidroxilas das moléculas de biopolímeros das paredes celulares de eucalipto e os grupos carbonilas do referido ácido.

2.8 ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico ou citrato de hidrogênio é um ácido orgânico fraco, encontrado em frutas cítricas, não tóxico, não inflamável, biodegradável e não apresenta perigo à saúde humana. Em bioquímica, é importante o seu papel como intermediário no ciclo de Krebs, assim sendo, ocorre no metabolismo de diversos seres vivos e sua estrutura química encontra-se na Figura 7 (PASTORE, 2011; SILVA, 2015).

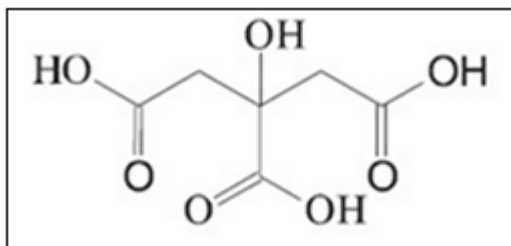


Figura 7: Estrutura do ácido cítrico.
Retirada de Siva (2015), página 39.

O ácido cítrico apresenta várias aplicações industriais. Dentre elas, destaca-se sua utilização na indústria de alimentos e bebidas como aditivo (acidulante, estabilizante, aromatizante, antioxidante, conservante, agente quelante para preservação da cor); na fabricação de produtos de limpeza, produtos farmacêuticos e nutricionais; na indústria de cosméticos para ajuste de pH; no preparo de corantes e resinas, entre outros (RODRIGUES, 2006 ; AUN *et al.*, 2011).

Segundo Silva (2015), a obtenção de ácido cítrico se dá por três processos: extração de frutas cítricas, síntese ou fermentação da glicose e sacarose. A fermentação é o processo mais econômico e utilizado na indústria e, para isso, alguns microorganismos são utilizados, sendo o *Aspergillus Níger*, o mais comum devido ao rendimento da produção.

Pesquisas têm buscado adesivos novos baseados em materiais renováveis e não tóxicos. Nesse sentido, autores vêm estudando a utilização do ácido cítrico como agente de ligação potencial para compósitos e painéis de partículas e fibras de diversas espécies. Isso porque a estrutura molecular do referido ácido apresenta três grupos carboxilas, os quais podem se tornar ésteres ao se ligarem aos grupos hidroxilas encontrados na madeira (WIDYORINI *et al.*, 2016).

Umamura *et al.* (2012a) estudaram a utilização de ácido cítrico como adesivo para madeira através de moldes de casca de *Acacia mangium*. Os resultados mostraram a formação de ligações ésteres entre os grupos carboxilas derivados do ácido e grupos hidroxilas da casca, confirmando que o ácido proporcionou uma adesão por ligação química, podendo ser usado como um adesivo natural seguro.

Umamura *et al.* (2015) testaram a utilização de um adesivo composto de ácido cítrico e sacarose em painéis de partículas recicladas e investigaram os efeitos da densidade e temperatura de prensagem sobre as propriedades físicas. Os resultados obtidos sugeriram que as ligações ésteres resultantes da reação entre o ácido cítrico e os grupos hidroxilas da madeira e/ou sacarose foram o principal mecanismo de adesão e resultou em painéis com excelentes propriedades físicas.

Widyorini *et al.* (2016) também testou um adesivo composto por ácido cítrico e sacarose para painéis de partículas de Teca e os resultados mostraram que o aumento do ácido cítrico na composição melhorou a estabilidade dimensional e as propriedades mecânicas dos painéis de partículas. Os resultados também indicaram que a intensidade do pico do grupo C=O aumentou com a adição de ácido cítrico e aumento da temperatura de prensagem, indicando a ocorrência efetiva da esterificação.

Além disso, segundo Widyorini *et al.* (2016), o ácido cítrico tem sido estudado também como um agente de reticulação para a madeira (Vukusic *et al.*, 2006, Hasan *et al.*, 2007) e amido (Reddy e Yang 2010). Os resultados do trabalho do autor demonstraram que a reação entre o ácido cítrico e as hidroxilas das fibras promove a redução da higroscopicidade da madeira, bem como a sua tendência de inchar ou encolher.

Neste trabalho, tentar-se-á utilizar o ácido cítrico como adesivo para painéis de madeira eucalipto, visto que, a molécula desse ácido, por ser um triácido, apresenta-se como um composto de grande potencial para poliesterificação com as moléculas da parede celular da biomassa.

2.9 TANINO

Taninos são compostos fenólicos utilizados desde a antiguidade para curtir couro. De acordo com Pizzi (1994), citado por Renzo (2008), seus extratos têm também aplicações farmacológicas, tais como antídotos em alguns casos de intoxicações; anti-sépticos; antioxidantes; adstringentes; cicatrizantes e antidiarréicos.

Desde a década de 1950, pesquisas têm sido realizadas no intuito de utilizar esses substratos para o desenvolvimento de resinas de fontes naturais como substitutas daquelas derivadas de petróleo (RENZO, 2008).

Conforme Cannas (1999), citado por Renzo (2008), quanto à estrutura química, os taninos são classificados em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos do primeiro grupo são encontrados em extratos de cascas de árvores e madeiras de várias espécies. As moléculas dos taninos hidrolisáveis são caracterizadas por um polioliol como núcleo central, normalmente D-glicose, cujos grupos hidroxilos se encontram parcial ou totalmente esterificados por grupos fenólicos. Contêm, então, anéis fenólicos ligados às carboxilas.

Os taninos condensados são mais comuns na dieta, estão presentes em frutos como

uva, maçã e cacau, são amplamente distribuídos na natureza. Esse tipo de tanino não apresenta ligações éster, suas ligações que interconectam os anéis são do tipo carbono-carbono, o que faz com que não sejam hidrolisáveis como o outro grupo (RAMIRES, 2010; SANTOS-BUELGA & SCALBERT, 2000).

A Figura 8 mostra parte das estruturas químicas desses dois tipos de tanino.

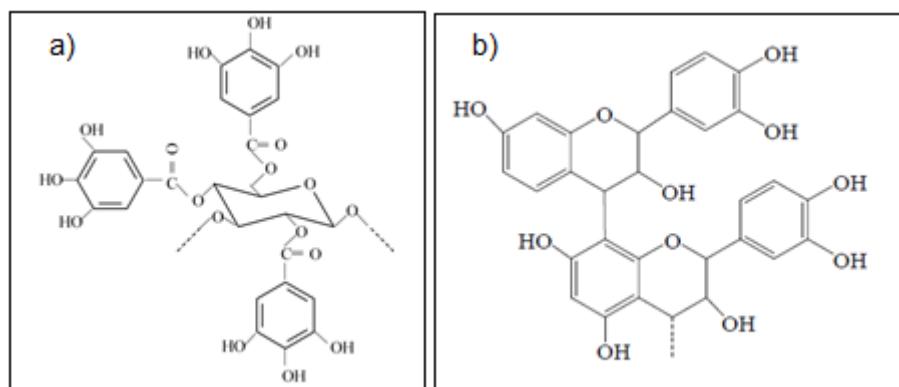


Figura 8 - Representação de parte da estrutura química dos taninos. a) Taninos hidrolisáveis e b) taninos condensados. Adaptada de Ramires (2010), página 45.

Conforme Teixeira & Santana (1993); Bisanda *et al.* (2003), Li *et al.* (2004) e Vázquez, *et al.* (2006), citados por Ramires (2010), o tanino pode ser utilizado como substituto do fenol na fabricação de resinas para painéis de aglomerado graças à grande quantidade de anéis fenólicos presentes em sua estrutura. Sendo o tanino condensado o mais indicado para resinas, pois não é facilmente hidrolisado.

Diversos autores já testaram a utilização do tanino como substituto do fenol e devido à elevada toxicidade do formol, pesquisadores têm buscado compostos para substituí-lo ou compósitos para reduzir a porcentagem dele na produção de resinas sintéticas.

Zhao & Umemura (2014) pesquisaram a utilização de uma mistura composta por tanino e sacarose em várias proporções como resina adesiva para aglomerados e concluíram que a proporção ideal de tanino/ sacarose é de 25/75 e o teor ideal de resina ficou entre 30% e 40%. Eles utilizaram partículas de madeiras recicladas e os painéis foram prensados a 200°C por 10 min.

Zhao & Umemura (2015a) investigaram os efeitos do ácido cítrico em várias proporções sobre as propriedades de cura dos adesivos de tanino/sacarose com temperaturas de prensagem a quente de 160°C, 180°C, 200°C e 220°C. E concluíram que a adição de ácido cítrico promove a reação entre tanino e sacarose a uma temperatura mais baixa e os melhores resultados ocorreram com os teores de 20% e 33,3% de ácido cítrico.

Neste trabalho, será testada uma mistura tanino/ácido cítrico como resina adesiva para painéis de madeira aglomerada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Antes de iniciar a fabricação dos painéis, foi feita uma análise termogravimétrica com o intuito de verificar a faixa de temperatura, na qual o eucalipto utilizado não apresentaria degradação de seus biopolímeros (hemicelulose, celulose e lignina).

A curva de termogravimetria (TG) indica a perda de massa em função da temperatura e a curva da derivada da TG (DTG) representa a variação da massa em relação ao tempo, registrada em função da temperatura (CORRADI PEREIRA *et al.*, 2013).

Uma amostra do eucalipto, utilizado na fabricação dos painéis, foi analisada em um equipamento termogravimétrico (DTG-60H) com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 25°C a 800°C , utilizando um fluxo de nitrogênio de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Essa análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UnB.

3.2 LOCAIS DE REALIZAÇÃO DO TRABALHO

Todas as etapas de fabricação dos painéis foram realizadas no Setor de Produtos do Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro, em Brasília-DF, com exceção do isolamento do ácido ricinoléico, que foi realizada no Instituto de Química da UnB.

3.3 PREPARO DAS PARTÍCULAS

A madeira utilizada para a fabricação dos painéis foi de *Eucalyptus sp.*, cedida pelo Setor de Produtos, na forma de flakes.

O material foi triturado em um triturador agrícola, da marca Cremasco, com peneiras de aberturas de 4 mm. As partículas foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos.

Posteriormente, a fim de se obter uma granulometria mais homogênea, elas foram classificadas em uma placa agitadora mediante um conjunto de peneiras sobrepostas da marca Bertel, de 20, 40, e 60 mesh. As partículas que passaram pela peneira de 40 mesh foram as utilizadas na confecção dos painéis, pois apresentaram razão de esbeltez (comprimento/espessura) entre 150 e 200 mesh. Segundo Iwakiri (2005), as partículas devem apresentar razão de esbeltez entre 120-200 (camada externa) e 50-60 (camada interna) para

painéis estruturais.

3.4 PREPARO DOS ADESIVOS

Foi testada a adesividade de três materiais: ácido ricinoléico, ácido cítrico e mistura tanino/ácido cítrico, sendo os painéis fabricados com um teor de 18% de sólidos resinosos. Segundo Iwakiri (2005), costuma-se utilizar um teor de resina, em aglomerados, de cerca de 6 a 12% com base no peso seco. Por se tratar de uma pesquisa qualitativa, foi utilizado, neste trabalho, um valor um pouco mais elevado de teor de resina com o intuito de garantir a adesividade.

3.4.1 Preparo do ácido ricinoléico

A fonte de ácido ricinoléico foi óleo de mamona, sendo o óleo utilizado cedido pelo Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química.

Como já foi mencionado anteriormente, o triacilglicerol do ácido ricinoléico corresponde a cerca de 90% da composição do óleo de mamona. Para obter, então, o ácido ricinoléico, foi realizada uma saponificação com solução de NaOH, seguida de acidificação com solução de HCl, de acordo com a metodologia utilizada por Péres (2014).

3.4.2 Preparo da solução de ácido cítrico

O adesivo de ácido cítrico foi preparado na forma de solução aquosa 50% m/v. Para isso, o ácido cítrico anidro da marca Pryme Foods, na forma de cristais incolores, foi adicionado ao volume adequado de água e dissolvido por agitação manual com bastão de vidro. Os cálculos de massa necessária do ácido e solvente encontram-se no Anexo 2.

3.4.3 Preparo da solução de tanino-ácido cítrico

O adesivo de tanino-ácido cítrico foi preparado na forma de solução aquosa também, visto que o tanino utilizado, da marca Tanac, se encontrava na forma de pó e o ácido cítrico, na forma de cristais.

Preparou-se, primeiramente, uma solução aquosa de tanino 45% m/v, conforme

orientações do fornecedor. Ao acrescentar o tanino ao volume de água de torneira adequado, formou-se uma mistura pastosa, então, ela foi colocada em banho-maria (cerca de 50°C) e agitada manualmente através de um bastão de vidro até total solubilização. Em seguida, ainda sob agitação, acrescentou-se o ácido cítrico. Os cálculos de massa necessária de tanino, ácido cítrico e solvente encontram-se no Anexo 2.

3.5 MISTURA DOS ADESIVOS NAS PARTÍCULAS

O teor de material testado como adesivo foi de 18% em todos os painéis. E as soluções foram pulverizadas sobre as partículas de eucalipto seguindo o mesmo procedimento.

As partículas de eucalipto foram colocadas em um misturador para obter uma mistura mais homogênea e a resina foi colocada em um recipiente plástico acoplado a uma pistola de ar pulverizadora. Essa pistola foi encaixada em uma pequena abertura da tampa do misturador e, então, foi feita a aspersão do material na biomassa, conforme a Figura 9.



Figura 9 - Aspersão da solução de tanino/ácido cítrico.

Depois, a mistura de partículas e resina foi retirada do tambor e seguiu para a etapa de formação de colchão. Como os testes foram feitos em triplicata, a mistura obtida foi dividida igualmente para três colchões.

3.6 SECAGEM DAS PARTÍCULAS COM OS ADESIVOS DE ÁCIDO CÍTRICO E TANINO-ÁCIDO CÍTRICO

Visto que o ácido cítrico e o tanino/ácido cítrico foram utilizados na forma aquosa, após a mistura, as partículas foram colocadas em bandejas de alumínio e levadas à estufa com circulação e renovação de ar, de marca Marconi, por 6 horas a 60°C, conforme adaptação à bibliografia de Zhao *et al.* (2014).

Esse procedimento foi adotado porque o excesso de água poderia interferir na reação de polimerização, causando a hidrólise das cadeias esterificadas e/ou aumentar o tempo de prensagem.

3.7 FORMAÇÃO DOS COLCHÕES

Depois das etapas de mistura e secagem, para a formação dos colchões, colocou-se uma caixa de madeira sem fundo, com dimensões internas de 30 cm x 30 cm, sobre uma chapa de alumínio previamente untada com óleo Fox lub 150 - óleo para compressores.

Após essa preparação, as partículas foram espalhadas manualmente dentro da caixa. E, depois de espalhadas de maneira uniforme, colocou-se uma tampa, com uma dimensão um pouco menor do que a da caixa, sobre as partículas e realizou-se uma prensagem manual por cerca de 5 min para que elas adquirissem o formato quadrangular. Após essa pré-prensagem, retirou-se cuidadosamente a tampa da caixa.

Para controlar a espessura final do painel em 1,0 cm e evitar uma possível interferência na sua densidade, foram colocadas duas barras de ferro de altura 1 cm a cerca de 1,5 cm das laterais do colchão.

Posteriormente, uma outra chapa de alumínio, também previamente untada com óleo, foi depositada sobre o colchão formado para evitar o contato direto da madeira com os pratos quentes da prensa.

A Figura 10 mostra as etapas de formação do colchão de partículas.

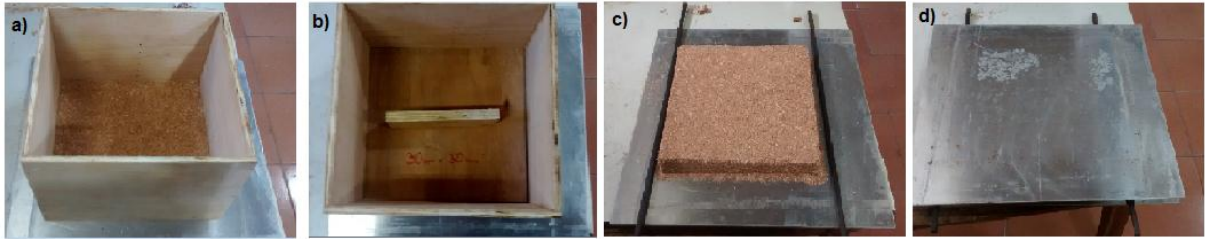


Figura 10 – Etapas para montagem de colchão. a) Distribuição de partículas dentro de uma caixa vazada sobre uma chapa de alumínio; b) pré-prensagem manual com uma tampa; c) colchão de partícula e d) deposição de outra chapa de alumínio sobre o colchão.
Fotos da autora.

3.8 PRENSAGEM DOS COLCHÕES

Após o preparo do colchão, o mesmo foi levado à prensa hidráulica, previamente aquecida. E, para acompanhar a evolução da temperatura durante a prensagem, foram utilizados dois cabos termopares do tipo “T”, sendo um instalado aproximadamente no centro do colchão e o outro permaneceu prensado pelos pratos fora dele.

Tais cabos foram conectados a um multímetro de marca ICCEL Manaus TD 890 RS-232 Datalogger, através do qual conseguiu-se fazer a leitura das temperaturas do colchão e dos pratos. Os painéis foram retirados da prensa quando as temperaturas do miolo e dos pratos se igualavam.

As Figuras 11 e 12 mostram a prensa utilizada e um exemplo de painel formado após a prensagem.



Figura 11 - Prensa hidráulica da marca INDUMEC.
Foto da autora



Figura 12 – Painel após a prensagem a quente.
Foto da autora.

3.9 CONDICIONAMENTO DO PAINÉIS

Após concluir a prensagem, os painéis foram identificados e conduzidos à sala de climatização do LPF, sob $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ de temperatura e $(65 \pm 1)\%$ de umidade relativa do ar. Essas condições são padronizadas pela NBR 14810-2 (ABNT de Junho de 2013) para testes de painéis de partículas de média densidade a fim de que adquiram uma umidade de equilíbrio média em torno de 12% B.S. e massa constante.

3.10 PAINÉIS DE TESTE

Para verificar se realmente os materiais propostos apresentariam capacidade de adesivar as partículas e se a temperatura de 180°C seria o suficiente para formar painéis rígidos, antes de fabricar os painéis definitivos, com dimensão de 30 cm x 30 cm x 1 cm, foram feitos 3 painéis de teste para cada tipo de resina, com dimensão de 15 cm x 15 cm x 1 cm.

3.11 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS

Antes de serem realizados os ensaios, os painéis permaneceram acondicionados na sala de climatização por, pelo menos, duas semanas até que adquirissem massa constante.

Posteriormente, foram confeccionados os corpos-de-prova, segundo as especificações da NBR 14810-2 (ABNT de Junho de 2013), para os seguintes ensaios: Resistência à Tração Perpendicular, Resistência à Flexão Estática (Módulo de Elasticidade e Ruptura), Densidade, Absorção de água e Inchamento após 24h.

Foram utilizados corpos-de-prova com as seguintes dimensões de cada painel:

- densidade aparente: todos os corpos-de-prova retirados;
- tração perpendicular: 5 corpos de prova de 5 cm x 5 cm (comprimento x largura);
- flexão estática: 5 corpos de prova de 23 cm x 5 cm (comprimento x largura);
- absorção de água e inchamento após 24 hs: 5 corpos de prova de 5 cm x 5 cm (comprimento x largura), os quais foram cortados daqueles de 23 cm x 5 cm após o teste de flexão estática;

- teor de umidade: 5 corpos de prova de 5 cm x 5 cm (comprimento x largura), os quais foram cortados daqueles de 23 cm x 5 cm após o teste de flexão estática.

Os corpos-de-prova foram obtidos por meio de uma serra circular esquadrejadeira na marcenaria do LPF, tendo sido previamente excluídos 1,5 cm das extremidades de cada painel, como mostra a Figura 13.

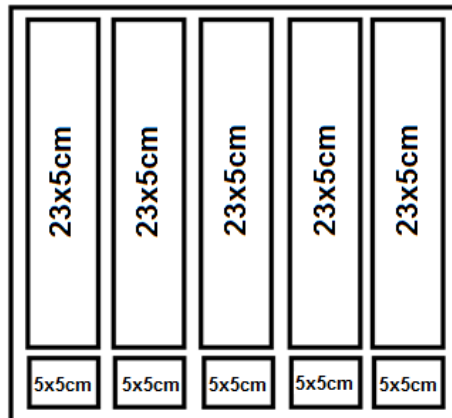


Figura 13 - Esquema dos corpos de prova retirados de cada painel.

Após a confecção dos corpos-de-prova, os mesmos foram levados e acondicionados novamente na sala de climatização até a realização dos ensaios.

3.12 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS

3.12.1 Ensaios de propriedades físicas

Os ensaios físicos objetivam caracterizar o comportamento físico de materiais quando expostos a intempéries, verificando a variação dimensional deles (RENZO, 2008). Eles foram realizados no Setor de Produtos do LPF e seguiram as metodologias preconizadas pela NBR 14810-2 (ABNT, JUNHO de 2013) - Painéis de partículas de média densidade - Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio.

- Teor de umidade: NBR 14810-2 - ANEXO F
- Densidade aparente: NBR 14810-2 - ANEXO G
- Absorção de água e inchamento 24hs: NBR 14810-2 - ANEXO L

3.12.1.1 Teor de umidade

A umidade pode influenciar as propriedades de resistência e rigidez de um painel, o que compromete os seus ensaios mecânicos. Por isso, é extremamente importante manter o controle e homogeneidade da umidade de um painel após sua prensagem, em sala de climatização, para que ele adquira um padrão normatizado de cerca de 12% (RENZO, 2008).

Para o cálculo do teor de umidade, primeiramente, os corpos de prova foram pesados individualmente em balança analítica e depois colocados em estufa sob temperatura de $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ até a obtenção de massa constante.

Obtida massa constante, os corpos de prova foram retirados da estufa, esfriados em dessecador e novamente pesados.

Para o cálculo da porcentagem do teor de umidade, utilizou-se a seguinte equação, prevista na NBR 14810-2:

$$U = \frac{MU - MS}{MS} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

U = teor de umidade do corpo de prova, expresso em porcentagem (%);

MU = massa úmida, ou seja, massa do corpo de prova antes da secagem, expressa em gramas (g);

MS = massa seca do corpo de prova, ou seja, massa do corpo de prova depois da secagem em estufa, expressa em gramas (g).

O resultado foi referente à média dos corpos de prova analisados, expresso em porcentagem, com precisão de 0,1 %.

3.12.1.2 Densidade aparente

A densidade é a relação entre a massa da chapa de madeira e seu respectivo volume. Devido ao efeito de variáveis durante o processo de prensagem, a compactação do painel pode não ser a mesma em todas as suas regiões. Isso significa que partes da chapa podem apresentar mais espaços vazios do que outras, o que provoca uma pequena variação da densidade ao longo do painel (WILCZAK, 2014).

Essa densidade aparente ou massa específica a 12% de umidade, de acordo com Renzo (2008), pode afetar as propriedades mecânicas do painel, assim como a qualidade da colagem nas suas diferentes camadas, visto que interfere no processo de penetração e de ancoragem do adesivo.

Por isso, deve-se calcular uma densidade média final a partir das densidades de várias partes do painel depois que ele passa por climatização adequada e atinge um certo teor de umidade de equilíbrio normatizado.

Para a determinação da densidade, primeiramente, com um paquímetro digital, de marca Mitutoyo Absolute, modelo CD-8 CX-B, foram medidas as larguras, comprimentos e espessuras de todos os corpos de prova. E, cada um foi pesado em balança analítica.

Diante de tais medidas, foi possível calcular a densidade de cada corpo de prova através da equação estabelecida na NBR 14810-2:

$$D = \frac{M}{V} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

D = densidade aparente do corpo de prova, expressa em quilograma por metro cúbico (kg/m^3);

M = massa do corpo de prova, expressa em gramas (g);

V = volume do corpo de prova (largura x comprimento x espessura), expresso em metros cúbicos (m^3).

Na sequência, calculou-se a densidade média (D média).

3.12.1.3 Absorção de água e inchamento 24 hs

Ao ser submetido a ambientes úmidos, chuvas ou condições similares, um painel absorve água e isso provoca alterações em suas dimensões, conseqüentemente, promove instabilidade física e estrutural a ele.

Diante disso, testar a quantidade de água absorvida por um painel e sua conseqüente variação dimensional é de extrema importância para caracterizá-lo e avaliar a sua aplicabilidade como um material estrutural exposto a condições climáticas adversas (RENZO, 2008).

Foram marcados 5 pontos em cada corpo de prova e medida a espessura neles, com um relógio comparador, de marca Mitutooyo Absolute AOS Digimatic, para calcular a média de espessura, conforme o ilustrado na Figura 14.

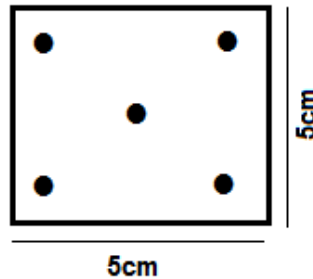


Figura 14 - Pontos de medição no corpo de prova.

Depois, em um recipiente com água, à temperatura ambiente (cerca de 20°C), foram colocados os corpos de prova de maneira que ficassem submersos.

Após 24 hs de imersão, os corpos de prova foram retirados e o excesso de água foi removido com papel absorvente. Em seguida, as espessuras nos pontos demarcados foram medidas novamente.

Para o cálculo de inchamento de espessura do corpo de prova, utilizou-se a equação a seguir, estabelecida na NBR já citada:

$$I = \frac{E1 - E0}{E0} \times 100 \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

I = inchamento em espessura do corpo de prova, expresso em porcentagem (%);

E1 = espessura do corpo de prova após o período de imersão considerado, expressa em milímetros (mm);

E0 = espessura do corpo de prova antes da imersão, expressa em milímetros (mm).

O resultado foi a média dos inchamentos dos corpos de prova analisados.

3.12.2 Ensaios de propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos caracterizam um determinado material como apto ou não a um trabalho específico. Por meio desses ensaios, consegue-se avaliar a elasticidade, rigidez e

eficiência da colagem do produto (RENZO, 2008).

Os ensaios mecânicos realizados foram:

- Flexão Estática Paralela e Perpendicular conforme: NBR 14810-2
- Tração Perpendicular conforme: NBR 14810-2 – ANEXO J

Foram seguidas as metodologias preconizadas pela NBR 14810-2 (ABNT, JUNHO de 2013) e os testes mecânicos foram realizados na máquina de ensaios universal com controle de velocidade, de marca INSTRON, modelo 1115, localizada no Setor de Produtos do LPF, ilustrada na Figura 15.



Figura 15 – Máquina de Ensaios Universal.
Foto da autora.

3.12.2.1 Flexão Estática

O ensaio de Flexão Estática visa avaliar a resistência e a rigidez dos painéis através de dois valores: módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) (Renzo, 2008).

Conforme explicado por Iwakiri *et al.* (1996) e Maloney (1993), citados por Pierre (2010), o módulo de elasticidade (MOE) é o parâmetro que avalia a rigidez de um material mediante um determinado esforço. E o módulo de ruptura é o parâmetro que avalia a resistência do material, isto é, o seu limite, submetendo-o a um esforço máximo até a ruptura.

Primeiramente, com o relógio comparador, foi medida a espessura no ponto de interseção das diagonais de cada corpo de prova individualmente. E também foram medidas as larguras no centro dos corpos de prova com paquímetro.

Depois, os extremos do corpo de prova foram colocados sobre os dois apoios da máquina universal de ensaios, como mostra a Figura 16. Posicionado o corpo de prova, o indicador de carga da máquina universal de ensaios foi zerado e, em seguida, ela foi acionada

à velocidade constante de 6 mm/min. A ruptura do corpo de prova deveria acontecer no intervalo de (60 ± 30) s.



Figura 16 : Corpo de prova antes e depois da ruptura.

Para o cálculo da resistência à flexão estática, foi utilizada a equação a seguir estabelecida pela NBR 14810-2:

$$\text{MOR} = \frac{1,5 \times (P \times D)}{B \times E^2} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

MOR = módulo de resistência à flexão estática, em Mega Pascal (MPa);

P = carga de ruptura lida no indicador de cargas, em quilograma-força (kgf);

D = distância entre apoios do aparelho, em centímetros (cm);

B = largura do corpo de prova, em centímetros (cm);

E = espessura do corpo de prova, em centímetros (cm).

E o Módulo de Elasticidade do corpo de prova foi calculado através da seguinte equação da NBR 14810-2:

$$\text{MOE} = \frac{P1 \times D^3}{d \times 4 \times B \times E^3} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

MOE = módulo de elasticidade, em Mega Pascal (MPa);

P1 = a carga no limite proporcional lida no indicador de cargas, em quilograma-força

(kgf);

D = distância entre os apoios do aparelho, em centímetros (cm);

d = deflexão correspondente à carga P1, em centímetros (cm);

B = largura do corpo de prova, em centímetros (cm);

E = espessura do corpo de prova, em centímetros (cm).

Por fim, foram calculadas as médias dos valores de MOR e MOE.

3.12.2.2 Tração Perpendicular ou Ligação Interna

O ensaio de Tração Perpendicular, conforme Iwakiri *et. al* (1996), citado por Pierre (2010), tem por objetivo medir o grau de adesão entre as partículas nas amostras. Para isso, as amostras são submetidas a esforços de tração perpendicular, o que ocasiona ruptura na região de menor densidade e ligação entre as partículas, localizada, normalmente, no plano central de sua espessura.

Primeiramente, com um paquímetro, foram medidos comprimento e largura dos corpos de prova. Depois, os corpos de prova foram colados, com cola Premium Wood Glue, da marca Titebond II, nos blocos de tração pelas superfícies. Em seguida, foi formado o conjunto bloco de tração - corpo de prova - bloco de tração, aplicando pressão moderada, conforme ilustra a Figura 17.



Figura 17 - Bloco para ensaio de Tração Perpendicular.
Foto da autora.

Uma semana depois da colagem, foi realizado o Ensaio de Tração. Dessa forma, a máquina universal de ensaios foi preparada para que a ruptura do corpo de prova ocorresse no intervalo de (60 ± 30) s após o início do ensaio. A velocidade utilizada foi 1 mm/min.

As garras, então, foram fixadas na máquina universal de ensaios e o conjunto bloco de tração - corpo de prova - bloco de tração foi encaixado nas garras, conforme a Figura 18. Após esse preparo, iniciou-se o ensaio.



Figura 18 - Corpo de prova antes e depois da ruptura.
Fotos da autora.

Para o cálculo da Resistência à Tração Perpendicular do corpo de prova, foi utilizada a equação conforme estabelecido na NBR já citada:

$$TP = \frac{P}{S} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

TP = resistência à tração perpendicular (Força/Área), em Mega Pascal (MPa);

P = carga na ruptura, em quilograma-força (kgf);

S = área da superfície do corpo de prova (comprimento x largura), em centímetros quadrados (cm²).

Calculou-se, depois, a média dos valores.

3.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para verificar a morfologia das superfícies das partículas de eucalipto e dos painéis, realizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálises do Instituto de Biologia da UnB, no equipamento JEOL JSM-7001F (Field Emission Scanning Electron Microscope), empregando-se uma tensão de 15 kV.

As amostras foram montadas sobre uma plataforma metálica, usando fita de carbono dupla face, sendo, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador. As amostras foram colocadas, então, no equipamento e mantidas sob condições de vácuo para realizar-se a varredura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 GRÁFICO TG/DTG

Na figura 19, estão representadas as curvas termogravimétricas (TG/DTG) do eucalipto utilizado na fabricação dos painéis.

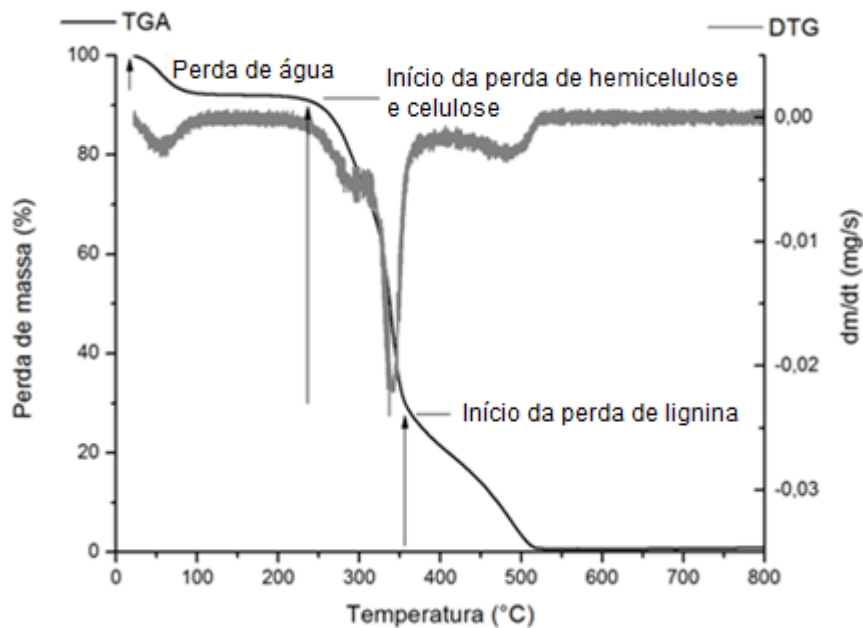


Figura 19 - Curvas de TG e DTG do eucalipto.

As curvas TG/DTG indicaram três faixas de degradação térmica, sendo a primeira (de ~25°C a 89°C) atribuída à secagem da madeira. Segundo Seye *et al.* (2000), citados por Brum (2007), dentre os três biopolímeros dos materiais ligninocelulósicos, a lignina é a mais resistente à degradação térmica, seguida pela celulose e, por último, a hemicelulose. Por isso, pode-se atribuir as outras duas faixas de degradação térmica à degradação de hemicelulose e celulose (de ~230°C a 362°C) e de lignina (de ~364°C a 510°C).

A curva de DTG mostrou dois picos na segunda faixa de degradação, o primeiro entre ~278°C e 300°C, correspondente à degradação de hemicelulose e o posterior entre ~339°C e 342°C correspondente à perda de celulose. Liao (2003), citado por Corradi Pereira *et al.* (2013), sugeriu que o pico de perda de massa da hemicelulose ocorre antes do da celulose, pois esta necessita de uma maior quantidade de energia para a despolimerização de suas cadeias e quebra de seus monômeros.

Na faixa inicial de degradação, relativa à fase de secagem da madeira, observou-se

perda de massa média de aproximadamente 7,13%. Essa faixa está relacionada à fase de perda de água de adesão presente na parede celular (CORRADI PEREIRA *et al.*, 2013).

A faixa de temperatura subsequente foi a que apresentou perda mínima, cerca de 0,82% em média, entre 100°C e 220°C. Conforme explicado por Randriamantena *et al.* (2009), citado por Corradi Pereira *et al.* (2013), essa faixa corresponde à zona de estabilidade térmica, a qual é limitada pela temperatura inicial de degradação térmica dos principais componentes da madeira.

De acordo com Raad *et al.* (2006), citados por Corradi Pereira *et al.* (2013), caso não sejam expostos por tempos prolongados ao calor, os componentes da madeira são termicamente estáveis nessa faixa de temperatura. Essa seria, então, a faixa ideal para a prensagem da biomassa utilizada para a fabricação dos painéis MDP.

Posteriormente, foi realizada uma revisão bibliográfica de trabalhos de painéis de eucalipto com resinas sintéticas disponíveis no mercado. E eles apresentaram uma faixa variável de condições de prensagem: temperatura de prensagem variando de 160°C a 195°C e duração de prensagem variando de 8 a 15 min.

Diante disso, optou-se por realizar a prensagem dos painéis a uma temperatura mediana dentre essa faixa, temperatura de 180°C, a qual não degradaria os biopolímeros da biomassa e, concomitantemente, permitiria uma comparação mais coerente dos resultados dos ensaios mecânicos e físicos com os de resinas comercialmente utilizadas.

4.2 PAINÉIS DE TESTE

Através dos painéis de teste foi possível verificar quais materiais apresentaram capacidade adesiva para o aglomerado utilizado. Os materiais ácido cítrico e tanino-ácido cítrico foram capazes de aglutinar as partículas de eucalipto e formar estruturas rígidas, resultando em painéis.

O aquecimento e a pressão utilizados foram suficientes para promover uma reação de polimerização entre as moléculas do ácido cítrico e as moléculas da parede celular. Como as moléculas do ácido apresentam três sítios de ácido carboxílico e as moléculas majoritárias da parede celular das partículas (lignina, celulose e hemicelulose) apresentam vários sítios de álcoois, acredita-se que houve uma poliesterificação. E, devido à perda de água durante a poliesterificação, pode-se classificar essa reação como sendo uma polimerização de condensação.

No caso dos painéis com resina de tanino e ácido cítrico, acredita-se que também houve uma poliesterificação, fomentada pelo calor e pressão durante a prensagem. Porém, nesse caso, acredita-se que a reação ocorreu em maior parte entre moléculas de tanino e ácido cítrico, visto que o tanino estaria mais facilmente disponível e acessível do que as moléculas da parede celular da biomassa.

Mano & Mendes (1999) explicaram que, quando a substância apresenta funcionalidade igual a 2, isto é, dois sítios que permitam o crescimento da sua cadeia, o polímero resultante apresenta cadeias lineares, com ou sem ramificações e comportamento termoplástico. E quando a substância possui grupos funcionais, os quais permitam reações por 3 ou mais pontos, que é o caso do ácido cítrico, o polímero resultante pode contêm ligações cruzadas, visto que pode haver reação fora das extremidades da cadeia, apresentando estrutura reticulada e comportamento termorrígido.

Os dados das soluções adesivas ácido cítrico e tanino/ácido cítrico encontram-se no Anexo 1. E as condições de prensagem (temperatura, pressão e duração) estão no Anexo 3.

Por outro lado, as partículas de eucalipto não foram adesivadas pelo ácido ricinoléico e nem formou-se uma estrutura rígida.

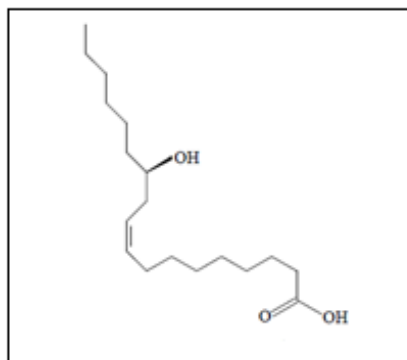


Figura 20 - Representação do ácido ricinoléico.

Observando a molécula do ácido ricinoléico da Figura 20, percebe-se que ela apresenta dois grupos funcionais ativos para esterificação: a carboxila e a hidroxila. Diante disso, desprezando-se a possibilidade de reações entre moléculas de ácido, pode-se considerar a possibilidade de reações entre as hidroxilas das moléculas da parede celular do eucalipto e as carboxilas de ácidos.

No entanto, as condições de prensagem (tempo e duração) não foram suficientes para promover essa esterificação. Péres (2014) obteve um biopoliéster de ácido ricinoléico, sem utilização de catalisadores, somente após 6 horas de reação. Para isso, um reator foi

equipado para que houvesse agitação constante, temperatura constante de 190°C e fluxo de nitrogênio para retirar oxigênio, já que a sua presença provoca oxidação do meio reacional.

Em relação à possibilidade de se formar cadeias poliméricas, Mano & Mendes (1999) explicaram que, para uma micromolécula originar um polímero, sua estrutura química deve apresentar funcionalidade igual a 2, isto é, apresentar dois sítios que permitam o crescimento da cadeia. Quando a substância possui grupamentos funcionais que permitem o crescimento da molécula por apenas um ponto, que é o caso do ácido ricinoléico, pois possui somente um sítio de ácido carboxílico para reagir com as hidroxilas da lignina, hemicelulose e celulose, normalmente não se gera polímero.

Além disso, a molécula do ácido ricinoleico é grande, quando comparada, por exemplo à do ácido cítrico, e isso dificulta a aproximação e ataque das hidroxilas das moléculas da parede celular, as quais também são grandes por apresentarem cadeias poliméricas.

4.3 ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN

As análises de CHN das partículas de eucalipto antes e depois de prensadas foram realizadas, na Central Analítica do Instituto de Química da UnB, para se observar o ganho de carbono. Isso porque acredita-se que, durante a prensagem, ocorreram reações de esterificação entre grupos hidroxílicos da madeira e do tanino com grupos carbonil do ácido cítrico, ou seja grupos hidroxílicos foram trocados por grupos ésteres.

Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise CHN do eucalipto antes e depois da prensagem.

Amostra	%C	%H	%N	%GC
E	45,8	6,05	0,14	-
AC	46,00	5,92	0,11	0,44
T+AC	47,59	6,14	0,18	3,91

GC: ganho de carbono; E: eucalipto sem prensagem; AC: eucalipto do painel com ácido cítrico e T+AC: eucalipto do painel com tanino/ácido cítrico.

Os cálculos de % de ganho de carbono foram feitos pela equação a seguir:

$$\%GC = \frac{(\%CDP - \%CAP)}{\%CAP} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: %GC é ganho de carbono após a prensagem, %CDP é o conteúdo de carbono no eucalipto depois da prensagem e %CAP é o conteúdo de carbono no eucalipto antes da prensagem.

Observou-se um aumento de 0,44% de carbono nas partículas de eucalipto prensadas com ácido cítrico e um aumento de 3,91% nas partículas prensadas com tanino/ácido cítrico. Esses resultados podem ser um indício de que houve esterificação nas partículas prensadas.

A confirmação da ocorrência de esterificação pode ser obtida por análise de espectroscopia na região do infravermelho.

4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no Infravermelho Médio ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ a 4000 cm^{-1}) por Transformada de Fourier é de grande importância, pois evidencia os grupos funcionais que uma molécula possui. Diante disso, os espectros tiveram como função confirmar se o processo de esterificação realmente ocorreu durante a prensagem.

Os espectros foram obtidos no Laboratório de Materiais e Combustíveis pelo espectrofotômetro IR Prestige-21 de marca Shimadzu.

O espectro da Figura 21 corresponde à partícula de eucalipto sem tratamento e prensagem.

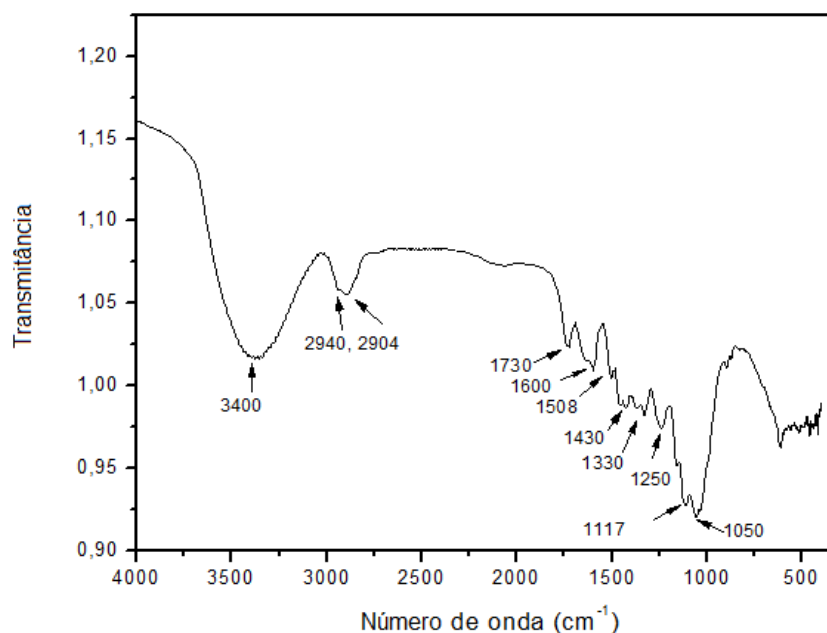


Figura 21 – Espectro do eucalipto sem tratamento e prensagem.

Pode-se notar uma banda na região de 3.400 cm^{-1} , que indica a presença de grupos hidroxilas. Os sinais em 2940 cm^{-1} e 2904 cm^{-1} correspondem aos estiramentos vibracionais simétrico e assimétrico de carbonos CH_2 (BRUM, 2007).

Observa-se uma banda entre $1.725\text{-}1.740\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao estiramento axial de grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) relacionados a cetonas não conjugadas de grupos ésteres (carboidratos, frequentemente) e grupos ácidos carboxílicos. Uma banda em 1.050 cm^{-1} correspondente aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemiceluloses e lignina ou C-O-C da celulose e hemicelulose (Brum, 2007).

De acordo com Hergert (1971), citado por Brum (2007), as bandas em 1.508 e 1.430 cm^{-1} estão relacionadas às vibrações de anel aromático do tipo guaiacílicos presentes em ligninas.

Os sinais entre 1.320 cm^{-1} e 1.330 cm^{-1} , de acordo com Abreu e Oertel (1999) citados por Brum (2007), se referem a vibrações do anel guaiacil-siringílico (condensados) e as bandas entre 1.250 e 1.270 cm^{-1} de anéis guaiacílicos.

De acordo com Castro (2003), citado por Brum (2007), as bandas observadas abaixo de 1.000 cm^{-1} correspondem geralmente à absorção de grupos hidroxílicos da celulose

O espectro da Figura 22 corresponde a partículas de eucalipto após a prensagem com ácido cítrico.

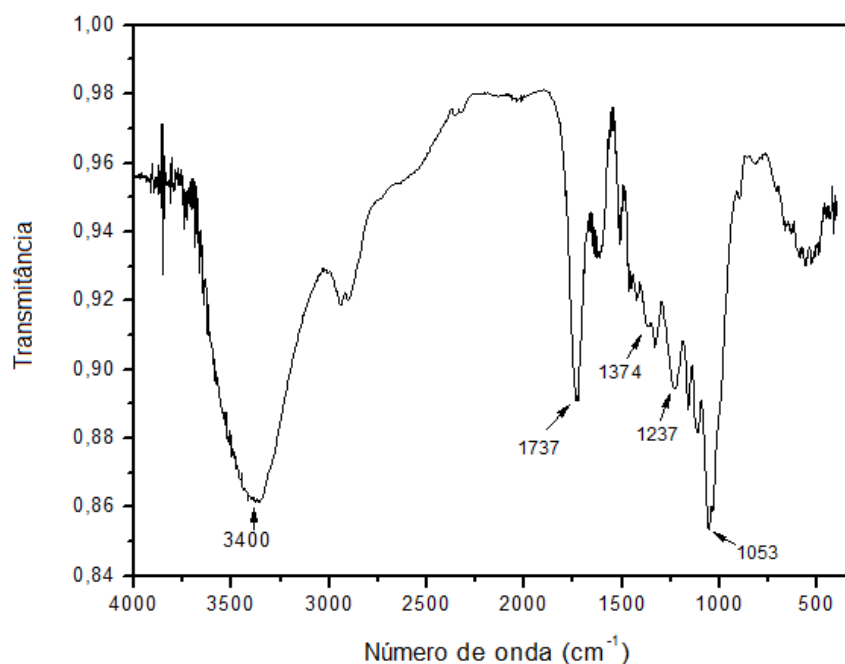


Figura 22 - Espectro de eucalipto prensado com ácido cítrico.

A evidência da esterificação pode ser obtida pelo aparecimento de três bandas características. São elas: uma banda forte e proeminente em 1737 cm^{-1} correspondente ao estiramento da carbonila (C=O); uma banda em 1374 cm^{-1} correspondente a ligações CH de grupos CH_3 ; uma banda entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ e 1350 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O do grupo $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ e bandas entre $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ e 1150 cm^{-1} correspondentes a estiramentos das ligações C-O (PAVIA *et al.*, 2008).

Existe ainda uma banda larga nos espectros, na região entre 3200 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , correspondente à deformação axial de grupos O-H. Isso porque, apesar de ter ocorrido a poliesterificação, há uma grande quantidade de OH presente no interior da fibra vegetal (BRUM, 2007).

O espectro da figura 23 corresponde a partículas de eucalipto após prensagem com tanino/ácido cítrico.

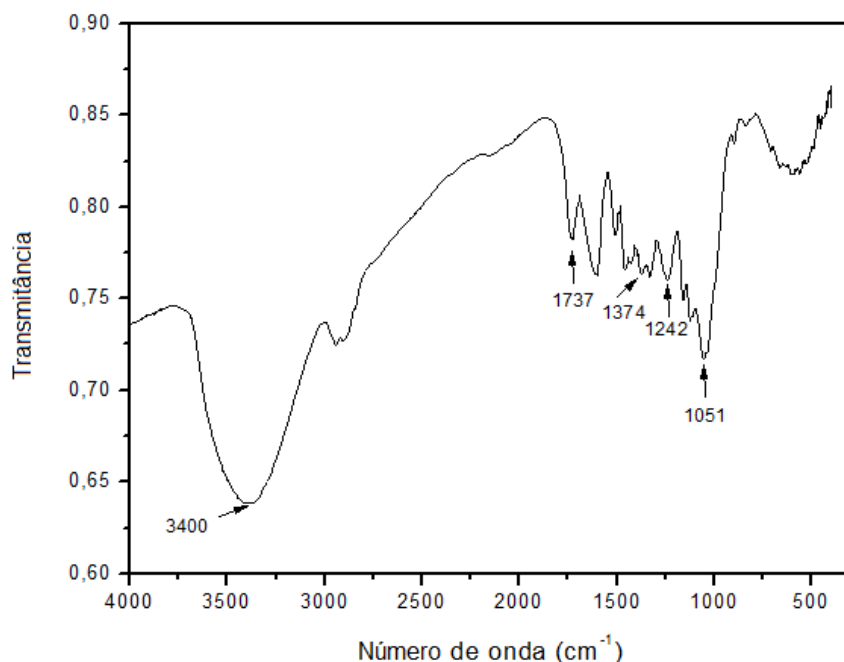


Figura 23 - Espectro de eucalipto prensado com mistura tanino/ácido cítrico.

O espectro da Figura 23 apresenta uma banda larga na região entre 3200 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , correspondente à deformação axial de grupos O-H no interior da fibra vegetal. Apresenta também bandas entre $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ e 1150 cm^{-1} correspondentes a estiramentos de ligações C-O; bandas entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ e 1350 cm^{-1} referente a estiramentos de ligações C-O

de grupos -O-(C=O)- (PAVIA et. al, 2008).

No entanto, não há uma banda forte referente à carbonila típica de grupos ésteres como apareceu no espectro de eucalipto prensado com ácido cítrico. Percebe-se que há uma banda em 1737 cm^{-1} , porém, ela se apresenta bem fraca, o que indica que houve pouca ou nenhuma esterificação entre as partículas de eucalipto e as moléculas de ácido cítrico.

O espectro da figura 24 corresponde a partículas de eucalipto após prensagem com ácido ricinoléico.

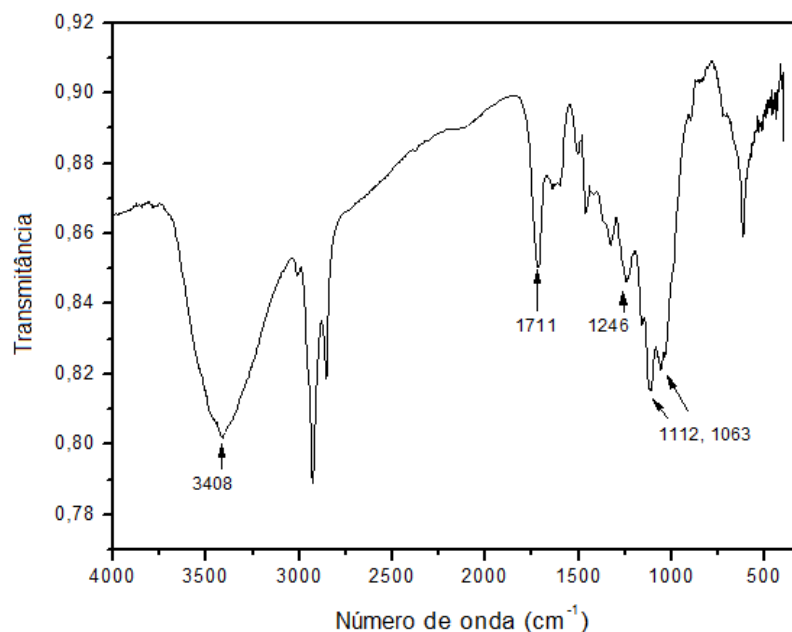


Figura 24 - Espectro de eucalipto prensado com ácido ricinoléico.

O baixo valor da frequência da carbonila (1711 cm^{-1}) do espectro acima, típico de ácido carboxílico, evidencia que não houve esterificação das partículas de eucalipto. As partículas ficaram somente recobertas, após a prensagem, pelo ácido ricinoléico, não sofreram esterificação.

A banda na faixa de 1320 cm^{-1} – 1210 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C-O do ácido. E a banda em, aproximadamente, 3400 cm^{-1} , correspondente a estiramentos de grupos -OH, com um formato mais pontiagudo, é típica de ácido carboxílico, outro importante indício de que não ocorreu esterificação da biomassa.

4.5 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias obtidas na análise encontram-se nas Figuras 25 e 26.

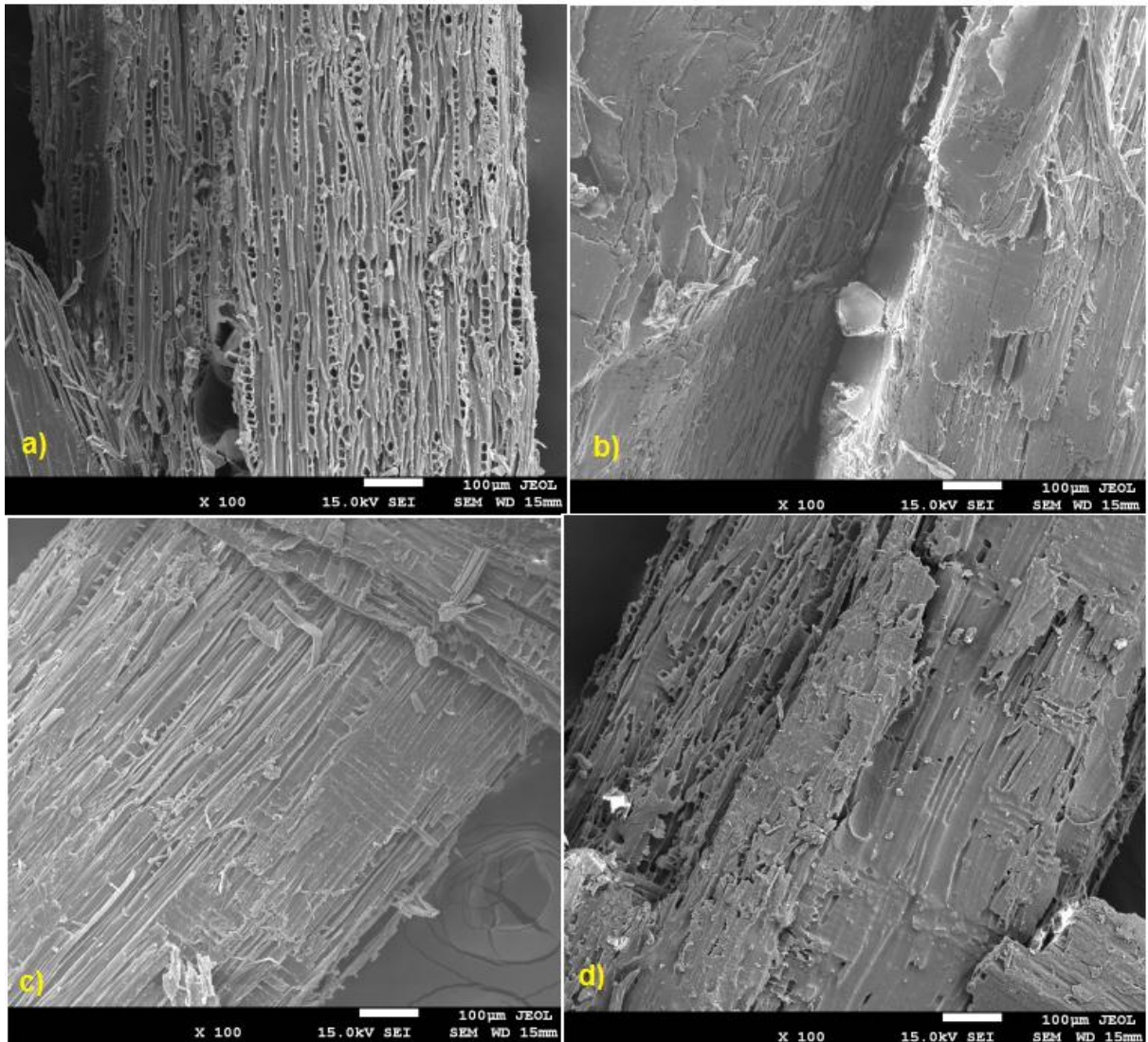


Figura 25 - Micrografias. a) Partícula de eucalipto (in natura); b) partícula de eucalipto prensada com ácido ricinoléico; c) partícula de eucalipto prensada com ácido cítrico; d) partícula de eucalipto prensada com tanino/ácido cítrico.

Na Figura 25, a micrografia da partícula de eucalipto (in natura) mostra uma aparência fibrosa, típica de materiais lignocelulósicos. E percebe-se que, do ponto de vista morfológico, os materiais testados como resina recobriram a superfície porosa da partícula de eucalipto exibida em (a).

A partícula com ácido cítrico na imagem (c) apresentou uma superfície aparentemente mais homogênea. E a partícula com mistura de tanino e ácido na imagem (d) adquiriu um aspecto de camada mais densa e com reentrâncias, que a deixaram com uma superfície mais heterogênea.

É possível notar também que a partícula recoberta por ácido ricinoléico em (b) apresentou feixes de fibrilas livres, corroborando com o resultado obtido por FTIR de que não foi possível obter uma propriedade adesiva, por meio de reação de esterificação, o que

manteve fases segregadas.

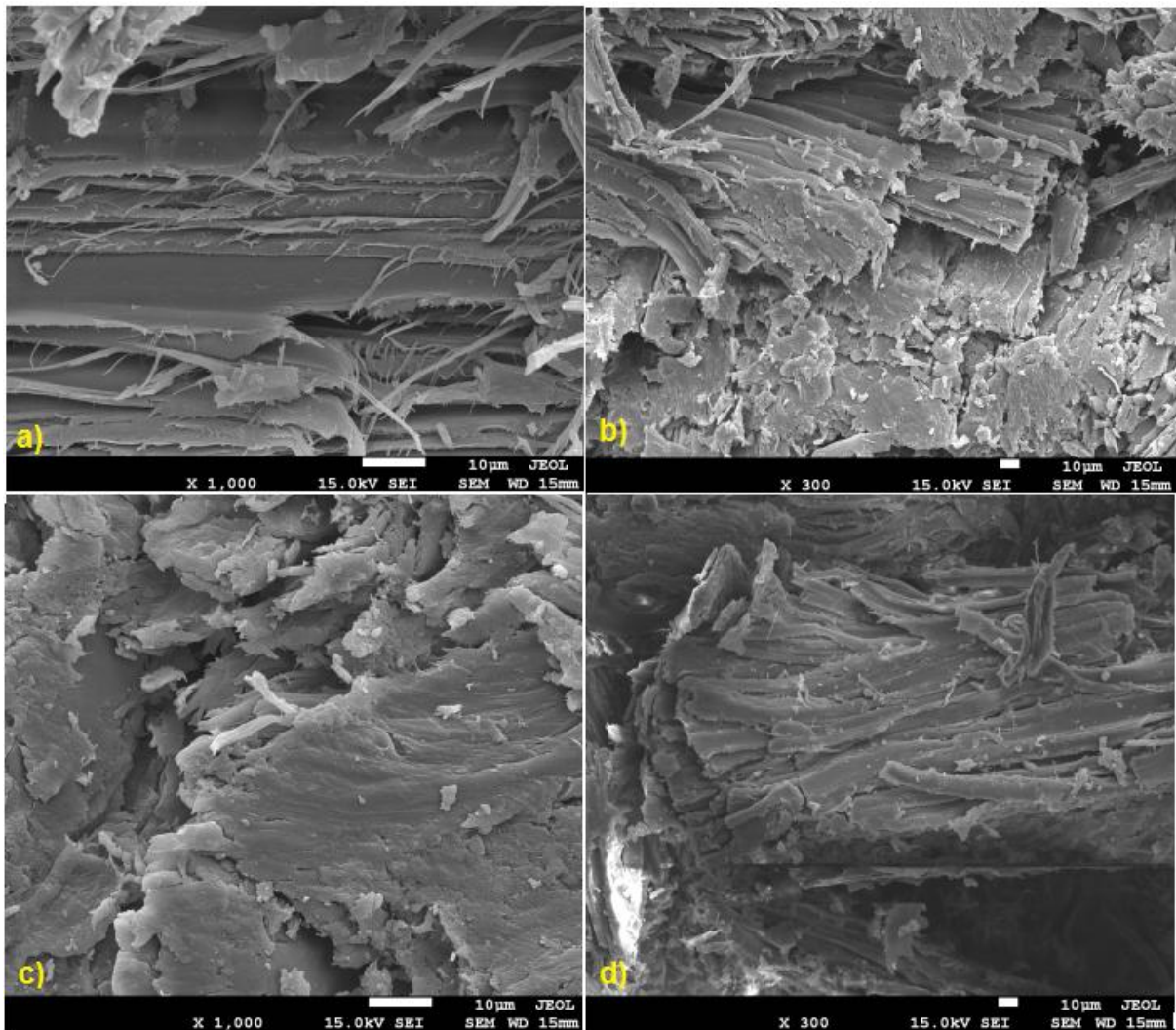


Figura 26 - Micrografias dos painéis. Painel com ácido cítrico: (a) e (b). Painel com tanino/ácido cítrico: (c) e (d).

Pode-se observar nas micrografias (a) e (c) que formaram-se, em ambos painéis, várias camadas de partículas incorporadas em matriz resinosa. Sendo que, no painel colado com mistura tanino/ácido cítrico, a resina aparece como uma camada mais espessa e grosseira com partículas incrustadas e, no painel colado com ácido cítrico, as camadas aparecem mais finas e homogêneas. Nas micrografias (b) e (d), consegue-se visualizar o entrelaçamento tridimensional das fibras e a aglutinação entre elas.

4.6 RESULTADOS DOS TESTES FÍSICOS E MECÂNICOS

Os resultados médios de Flexão Estática dos painéis produzidos com adesivo ácido

cítrico e tanino/ácido cítrico encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados dos testes físico-mecânicos dos painéis.

Tipo de adesivo	Densidade aparente (g/cm³)	Teor de Umidade (%)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	LI (MPa)	IE (%)	AA (%)
Ácido Cítrico	0,80± 5,57% (ns)	10,17± 4,14% (s)	12,04± 10,68% (s)	2823,81± 7,55% (s)	0,49± 16,65% (s)	22,04± 4,78%	52,78± 8,91%
Tanino-Ácido Cítrico	0,80± 6,85% (ns)	9,27± 2,46% (s)	9,37± 24,00% (s)	2200,97± 24,75% (s)	0,24± 32,01% (s)	-	-

MOR= módulo de ruptura; MOE= Módulo de elasticidade; LI=Ligação Interna ou Tração Perpendicular; IE= Inchamento em espessura e AA= Absorção de água.

Os valores entre parênteses se referem à comparação entre as médias das resinas de acordo com o teste T para $\alpha=0,05$ (Anexo 4). Onde: s= houve diferença significativa e ns = não houve diferença significativa.

A Tabela 3 mostra que, estatisticamente, houve diferenças significativas nos resultados dos Ensaio de Flexão Estática e Tração Perpendicular entre os dois tipos de painéis, sendo que os aglomerados adesivados com ácido cítrico apresentaram valores superiores àqueles adesivados com tanino/ácido cítrico em todos os testes realizados.

Percebe-se que os painéis fabricados com ácido cítrico se mostraram mais rígidos e resistentes, com módulos de elasticidade e ruptura cerca de 28% maiores. E a colagem se mostrou mais eficiente também, isto é, o grau de adesão entre as partículas nos painéis de ácido cítrico foi nitidamente mais elevado, apresentando um pouco mais do que o dobro da resistência à tração perpendicular apresentada nos painéis adesivados com a mistura de tanino.

Esses dados indicam que provavelmente o grau de polimerização nos painéis com ácido cítrico foi maior do que nos painéis com tanino e ácido cítrico, o que elevou a resistência e rigidez daqueles.

Visualmente foi possível perceber que a adesão entre as partículas dos painéis com tanino/ácido cítrico foi inferior, visto que algumas partículas se soltavam das placas. Além disso, as superfícies desses painéis apresentaram um aspecto mais áspero, enquanto as superfícies dos painéis adesivados somente com ácido cítrico ficaram mais lisas, característica essa que pôde ser observada inclusive pelas micrografias (c) e (d) da Figura 25 do MEV.

Quanto ao Ensaio de Imersão em água por 24 horas, os corpos de prova dos painéis de ácido cítrico apresentaram um inchamento em espessura de cerca de 22% e a massa deles após o teste, em média, dobrou. Isso demonstra que, apesar de ter havido substituição de

grupos hidrofílicos dos biopolímeros por grupos ésteres mais hidrofóbicos, ainda restaram hidroxilas livres, o que promoveu a absorção de água pela madeira.

Já os corpos de prova dos painéis de tanino/ácido cítrico não resistiram ao teste e se desmancharam, a Figura 27 mostra como ficaram os painéis de ácido cítrico e de tanino/ácido cítrico após esse teste.

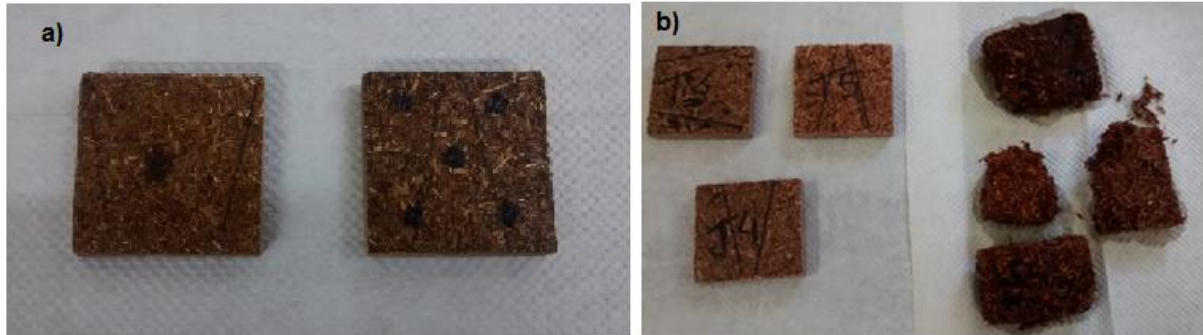


Figura 27 - Corpos de prova antes e depois do ensaio de imersão em água. a) Corpo de prova de painel de ácido cítrico antes e depois do teste e b) corpos de prova de painel de tanino/ácido cítrico antes e depois do teste. Fotos da autora.

Acredita-se que a poliesterificação ocorrida nos painéis com ácido cítrico ocorreu entre hidroxilas dos biopolímeros da parede da biomassa e as carbonilas do ácido cítrico, o que foi confirmado pelo espectro de FTIR da Figura 22, o qual apresentou bandas típicas de éster, em especial uma banda forte e proeminente de estiramento da carbonila em 1737 cm^{-1} .

A substituição de grupos hidroxílicos por grupos mais hidrofóbicos no processo de esterificação reduziu a propriedade hidrofílica da madeira e estabilizou dimensionalmente os corpos de prova de modo que não se desmanchassem no teste de imersão.

A Figura 28 demonstra o mecanismo da reação que, provavelmente, ocorreu entre as partículas de eucalipto e a resina de ácido cítrico.

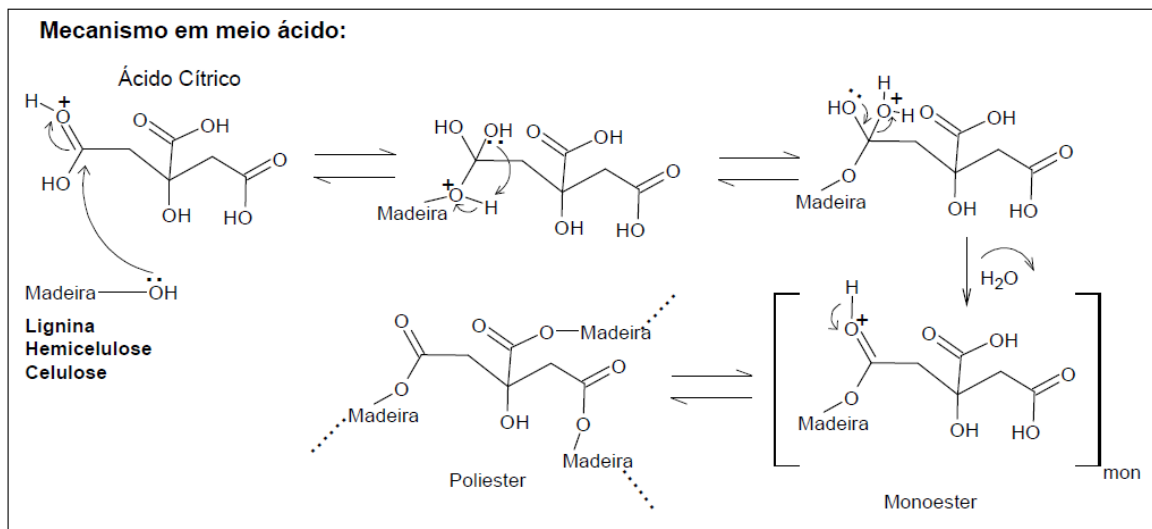


Figura 28 - Reação de poliesterificação entre biopolímeros do eucalipto e ácido cítrico.

Já no caso dos painéis com ácido cítrico e tanino, acredita-se que a poliesterificação ocorreu em maior parte ou em total parte entre hidroxilas das moléculas de tanino e carbonilas das moléculas de ácido. Isso foi confirmado pelo espectro FTIR da Figura 23, que apresentou uma banda, na frequência de 1737 cm^{-1} , de estiramento de carbonila, bem fraca, indicando que houve pouca esterificação entre as moléculas da parede celular do eucalipto e de ácido.

Diante disso, os grupos hidroxílicos dos biopolímeros, os quais conferem a alta hifrofilicidade à madeira devido à polaridade, ficaram livres, o que promoveu uma elevada absorção de água no teste de imersão, desestabilizando os corpos de prova, os quais acabaram se desmanchando.

Encontra-se, na Figura 29, o mecanismo de poliesterificação que provavelmente ocorreu entre moléculas de tanino e de ácido cítrico.

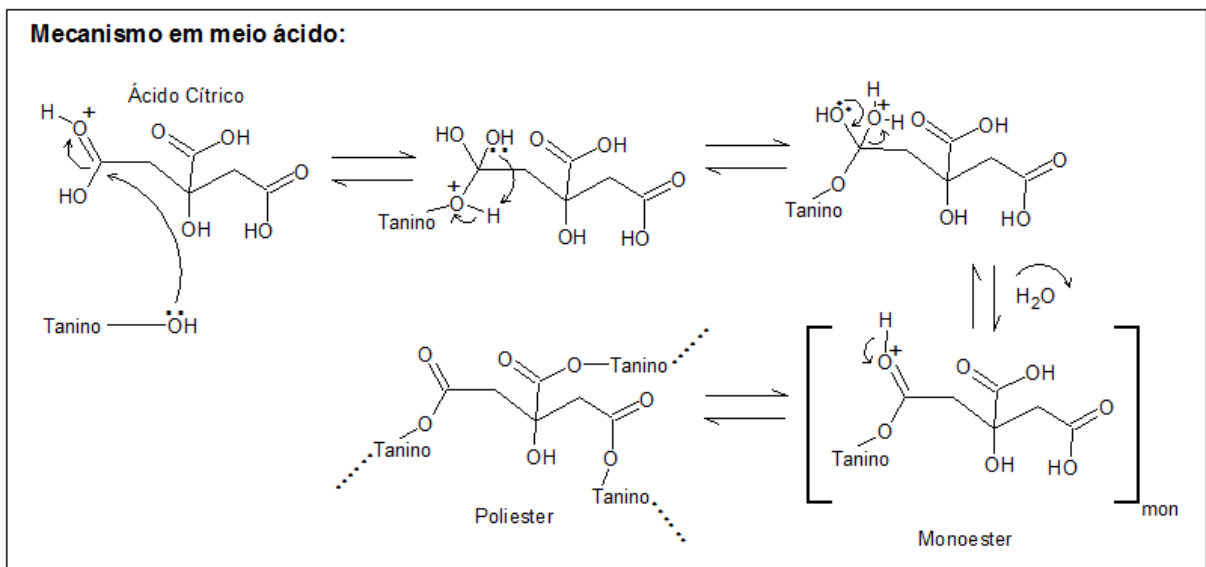


Figura 29 - Reação de poliesterificação entre tanino e ácido cítrico.

Zhao & Umemura (2015b) pesquisando as propriedades de adesivo para aglomerado à base de de tanino e sacarose também tiveram seus painéis, prensados a 160°C e 180°C , desmanchados após imersão em água por 24 horas. Tais painéis apresentavam uma densidade de $0,8\text{ g/cm}^3$, 40% de teor de resina a uma proporção de tanino/sacarose de 25/75 em massa de sólidos.

Em outro trabalho, Zhao & Umemura (2014), buscando uma proporção ideal para a mistura adesiva de tanino e sacarose, testaram painéis com 20% de resina, prensados a 200°C por 10 minutos, e obtiveram um inchamento em espessura de 88% quando utilizaram a proporção de 75/25 de tanino/sacarose e 28% para a proporção inversa. Em relação à absorção em massa, obtiveram 60% na proporção 25/75 de tanino/sacarose e cerca de 12% na

proporção inversa.

Diante disso, os autores citados acima concluíram que o tanino mantinha a higroscopicidade após pressionar a quente e que o aumento na proporção de sacarose promovia a adesividade, melhorando consideravelmente as propriedades de resistência à água.

Sendo assim, um aumento na proporção de ácido cítrico na resina tanino/ácido cítrico, testada neste trabalho, pode ser uma alternativa para a obtenção de resultados mais promissores nos ensaios.

4.6.1 Comparação dos resultados obtidos com outros trabalhos

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos por autores em pesquisas semelhantes à realizada neste trabalho.

Tabela 4 - Quadro-resumo comparativo.

autores	biomassa	tipo de resina	densidade (g/cm ³)	teor de resina (%)	temperatura (°C)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	LI (MPa)	IE (%)
Danielle Pereira	<i>Eucalypto sp.</i>	ácido cítrico	0,80	18	180	12,04	2823,81	0,49	22,04
Danielle Pereira	<i>Eucalypto sp.</i>	ácido cítrico/ tanino	0,80	18	180	9,37	2200,97	0,24	-
Umemura et al. (2012b)	<i>Acacia mangium</i>	ácido cítrico	1,18	20	200	35,8	4900,00	-	8,00
Umemura et al. (2012b)	<i>Acacia mangium</i>	ácido cítrico	1,21	33	200	30,4	5900,00	-	7,00
Umemura et al. (2013)	Madeira macia	ácido cítrico	0,80	20	200	10,7	3300,00	0,30	36,00
Widyorini et al. (2016)	Teca	ácido cítrico/ sacarose	0,90	10	180	11,0	3000,00	0,40	15,00
Widyorini et al. (2016)	Teca	ácido cítrico/ sacarose	0,90	10	200	12,5	3700,00	0,38	3,00
De Melo et al. (2010)	<i>Eucalyptus grandis</i>	ureia- formaldeído	0,70	8	180	16,53	1666,45	0,20	29,14
De Melo et al. (2010)	<i>Eucalyptus grandis</i>	tanino/ formaldeído	0,70	8	180	19,28	1962,04	0,26	21,55
Iwakiri et al. (2000)	<i>Eucalyptus grandis</i>	ureia/ formaldeído	0,75	12	140	15,00	2261,00	1,06	24,23
Almeida et al. (2015)	<i>Eucalyptus urophylla</i>	uréia/ formaldeído	0,70	8	150	13,8	2400,00	0,54	15,40

Umamura *et al.* (2012b) investigando o adesivo ácido cítrico em madeira pulverizada de *Acacia mangium*, fabricaram painéis com 20,0% e 33,3% de resina e densidades de 1,18 g/cm³ e 1,21 g/cm³, respectivamente, sob temperatura de prensagem de 200°C por 10 min.

No Teste de Flexão Estática, os autores conseguiram valores bem superiores aos obtidos nos painéis deste trabalho. Conforme mostrado na Tabela 4, o maior valor médio de MOR foi de 35,8 MPa com um teor 20,0% de ácido cítrico e o maior valor de MOE médio foi 5900 MPa com um teor de 33,3% de ácido cítrico. Os valores de MOE e MOR para os painéis de 20% e 33,3% de ácido foram 4900 MPa e 30,4 MPa respectivamente.

Em relação ao teste de imersão em água por 24 horas, os resultados mostraram que em madeira sem adição de ácido cítrico, o inchamento ultrapassou 50%. Ao adicionar o ácido cítrico, as estabilidades dimensionais melhoraram consideravelmente. O inchamento para os teores 20% e 33,3% foram aproximadamente 8% e 7% respectivamente, como se pode observar na Tabela 4. Tais valores foram bem melhores do que os resultados encontrados neste trabalho com partículas de eucalipto.

Porém, deve-se levar em consideração que os autores citados fabricaram painéis com teores mais elevados de resina e isso geralmente eleva os valores dos testes físicos e mecânicos. Segundo Albuquerque (2002) e Mendes *et al.* (2003b), teores de resina mais elevados normalmente proporcionam uma maior resistência de ligação interna. Isso porque o aumento da disponibilidade de resina por área superficial de partículas acarreta uma maior adesão na linha de cola e, conseqüentemente, eleva sua resistência.

Além disso, painéis com teores mais elevados de resina costumam apresentar menor inchamento em espessura também. Isso se dá não somente pela barreira física de se ter uma maior quantidade de adesivo, mas também pela maior ocupação dos sítios higroscópicos das partículas de madeira (OH) (ALBUQUERQUE, 2002; MENDES *et al.*, 2003b).

Umamura *et al.* (2013) confeccionaram painéis de madeira macia reciclada com teor de 20% de ácido cítrico sob temperatura de prensagem de 200°C por 10 minutos. Os painéis apresentaram densidade de 0,8 g/cm³. As placas apresentaram valores médios nos ensaios das propriedades físicas e mecânicas inferiores aos encontrados neste trabalho com eucalipto, com exceção do Módulo de Elasticidade, como se pode observar pela Tabela 4.

Widyorini *et al.* (2016) testou a mistura ácido cítrico e sacarose, em proporções distintas, com um teor de 10% em relação aos sólidos totais, como resina adesiva em partículas, de aproximadamente 30 mesh, de madeira Teca. Cada mistura foi pressionada a quente a 180°C e 200°C durante 10 min, sendo a densidade alvo das placas de 0,9 g/cm³.

Os pesquisadores perceberam que aumentar a temperatura de prensagem para 200°C melhorou muito a estabilidade dimensional das placas e os resultados nos ensaios mecânicos. A 180°C, os painéis adesivados somente com ácido cítrico apresentaram os seguintes resultados: MOR de ~11 MPa; MOE de ~3000 MPa, Ligação Interna de ~0,4 MPa e Inchamento em espessura de ~15%. À 200°C, os resultados foram: MOR de ~12,5 MPa; MOE de ~3,7 GPa; Ligação Interna de ~0,38 MPa e Inchamento em espessura de ~3% (WIDYORINI *et al.*, 2016).

Através desses valores, pode-se inferir que os painéis fabricados com ácido cítrico neste trabalho com eucalipto mostraram melhor adesão interna do que os painéis prensados pelos referidos autores sob ambas temperaturas. Mostraram resistência mecânica maior do que aqueles prensados a 180°C e resistência mecânica similar àqueles prensados a 200°C.

Todavia, apresentaram considerável inferioridade no quesito estabilidade dimensional, o que, talvez, poderia ter sido melhorado se a temperatura de prensagem fosse maior que 180°C, pois a elevação desta poderia aumentar o grau de poliesterificação.

Em relação a adesivos de ureia-formaldeído e tanino-formaldeído, os quais estão sendo muito utilizados atualmente em indústrias de aglomerado, pode-se fazer comparações com os resultados de alguns trabalhos.

De Melo *et al.* (2010) confeccionaram painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis*, com densidade de 0,7 g/cm³ e 8% de resinas ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. E, para conferir maior estabilidade dimensional aos painéis, utilizaram parafina líquida (1% de sólidos de parafina líquida). Os colchões foram prensados à temperatura de 180°C por 8 minutos e 10 minutos para os aglomerados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído respectivamente.

Os painéis fabricados pelos pesquisadores se mostraram superiores aos confeccionados neste trabalho com adesivo ácido cítrico somente no módulo de ruptura. Para o painéis confeccionados com ureia-formaldeído, foram encontrados os seguintes valores nos testes das propriedades físico-mecânicas: MOE de 1666,45 MPa; MOR de 16,53 MPa; Ligação Interna de 0,20 MPa; Inchamento em Espessura de 29,14%. E os painéis confeccionados com tanino-formaldeído apresentaram: MOE de 1962,04 MPa; MOR 19,28 MPa; Ligação Interna de 0,26 MPa e Inchamento em espessura de 21,55%. Esse valor de inchamento (21,55%) foi estatisticamente parecido com o encontrado no trabalho com ácido cítrico (22,04%).

Iwakiri *et al.* (2000) confeccionaram painéis de madeira aglomerada de *Eucalyptus grandis* com 12% de resina ureia-formaldeído. Os painéis apresentaram densidade de 0,75

g/cm³ e foram prensados à temperatura de 140°C por 8 minutos. Tais aglomerados apresentaram médias nos ensaios inferiores aos obtidas neste trabalho com eucalipto e ácido cítrico: MOE de ~ 2261MPa; MOR de ~15MPa; Ligação Interna de ~ 1,06MPa e Inchamento em espessura de 24,23%.

Almeida *et al.* (2015) produziu painéis de *Eucalyptus urophylla* com 8% de adesivo uréia-formaldeído. Os colchões foram formados com partículas retidas nas peneiras entre 10 e 30mesh e submetidos à prensagem a quente, com temperatura de 150°C por 8 minutos, tendo os painéis adquirido densidade de 0,70 g/cm³. Os valores médios obtidos nos testes físico-mecânicos foram: MOE de 2400 MPa; MOR de 13,8 MPa; 0,54 MPa de Ligação Interna e 15,4% de inchamento em espessura. Tais painéis demonstram ser um pouco mais resistentes e com menor teor de inchamento do que os produzidos neste trabalho com ácido cítrico.

4.6.2 Adequação à NBR 14810-2 (ABNT, JUNHO de 2013)

De acordo com a NBR 14810-2, os painéis de partículas de média densidade são classificados em seis tipos, definidos como:

- P2 – Painéis não estruturais para uso interno em condições secas
- P3 – Painéis não estruturais para uso em condições úmidas
- P4 – Painéis estruturais para uso em condições secas
- P5 – Painéis estruturais para uso em condições úmidas
- P6 – Painéis estruturais para uso em condições severas de carga, em ambientes secos
- P7 – Painéis estruturais para uso em condições severas de carga, em ambientes úmidos

A Tabela 5 mostra os valores mínimos de MOR, MOE e LI e máximo de Inchamento em espessura exigidos para que um painel se enquadre em cada tipo descrito anteriormente.

Tabela 5 – Valores mínimos para MOR, MOE e LI e máximo para Inchamento.

Espessura 10 mm	Resistência à flexão estática (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração perpendicular (MPa)	Inchamento 24h (%)
Tipo P2	11	1800	0,40	18
Tipo P3	15	2 050	0,45	17
Tipo P4	16	2300	0,40	19
Tipo P5	18	2 550	0,45	13
Tipo P6	20	3 150	0,60	16
Tipo P7	22	3350	0,75	10

Para que um painel se enquadre em algum dos tipos citados acima, ele deve atender a valores mínimos especificados para resistência à tração superficial, módulo de elasticidade, resistência à flexão estática, resistência à tração perpendicular e máximo para inchamento após imersão por 24 horas.

Neste trabalho, não foi realizado o Ensaio de Resistência à Tração Superficial, mas em relação aos resultados dos demais testes efetuados, somente os painéis colados com ácido cítrico atenderam às condições para classificação como painel tipo P2, conforme mostram os gráficos da Figura 30.

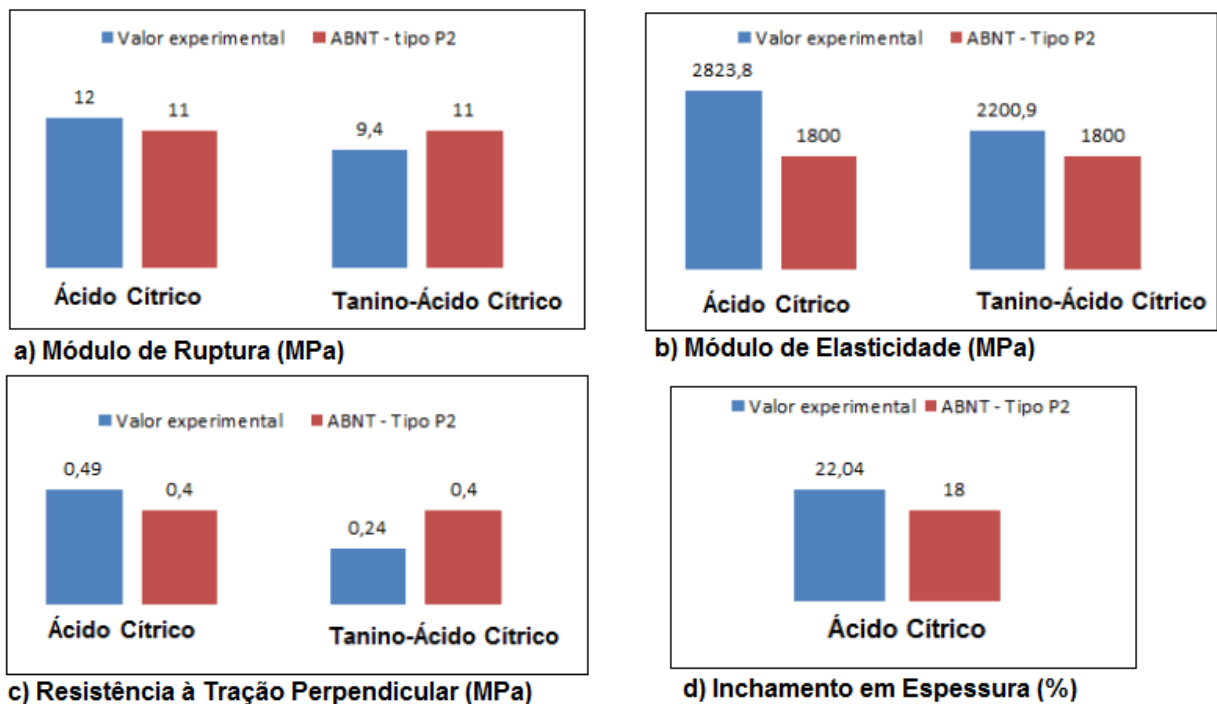


Figura 30 - Gráficos comparativos.

Percebe-se que os painéis de ácido cítrico apresentaram valores dentro dos exigidos, sendo que, no módulo de ruptura, se enquadraram com uma porcentagem de 9% a mais do que o ideal. No módulo de elasticidade, com 57%. E na resistência à tração perpendicular, com 22%.

Em relação ao inchamento em espessura após imersão em água por 24 horas, percebe-se que o valor médio apresentado pelas referidas placas ficou 22% maior do que o máximo exigido pela norma, portanto, não se enquadraria. No entanto, a norma brasileira foi estabelecida para painéis comerciais, os quais utilizam parafina como estabilizante dimensional, produto esse, que não foi aplicado nos painéis confeccionados nesta pesquisa. Sendo assim, pode-se considerar o teor de 22,04% de inchamento como sendo bem promissor.

Pode-se inferir, pelos valores obtidos nos Ensaio de Flexão Estática e Tração Perpendicular, contidos nos gráficos acima, que os painéis adesivados com ácido cítrico e tanino não apresentaram suficiente resistência mecânica e adesão interna entre as partículas para que pudessem ser classificados como painéis MDP tipo P2. Somente o módulo de elasticidade se enquadrou ao mínimo exigido. Além disso, o resultado negativo obtido no ensaio de imersão já os impossibilitaria de alguma classificação.

4.7 COMPARAÇÃO DE PREÇOS DE RESINAS

Para que uma nova resina seja bem aceita pelo público e por fabricantes, ela deve apresentar preço e custo competitivos em relação às já existentes no mercado. Por isso, foi feita uma análise comparativa entre o valor por m³ das resinas testadas neste trabalho com a de tanino-formaldeído e as duas principais resinas utilizadas atualmente para painéis de aglomerado MDP: fenol-formaldeído e ureia-formaldeído.

A Tabela 6 contém os preços médios dos materiais das resinas.

Tabela 6 - Média de preço comercial de materiais e de resinas.

Materiais	Média de preço comercial
Ácido Cítrico Anidro	R\$6,40/kg
Phenotan AG	R\$6,44/kg
Formaldeído (37%)	R\$16/L
Resina Ureia-Formaldeído	R\$2,10/kg
Resina Fenol-Formaldeído	R\$1,70/kg

De antemão, já é possível perceber, pela Tabela 6, que os preços do ácido cítrico e do tanino por quilograma são superiores aos das resinas vendidas no mercado, o que, conseqüentemente, eleva os custos de fabricação de adesivos que contêm esses produtos em suas formulações.

A Tabela 7 mostra quanto custaram as resinas testadas no trabalho.

Tabela 7 - Preço das resinas testadas.

Resinas	Volume do painel (cm ³)	Densidade do painel (g/cm ³)	Teor de Resina (%)	Massa de resina/painel (g)	Custos da resina / painel (R\$)
Ácido Cítrico	1024	0,8	18	125	0,80
Tanino -Ácido Cítrico (75/25)	1024	0,8	18	93,75 (Tanino) 31,25 (Ácido Cítrico)	0,80

a) Não foram consideradas despesas com solvente, equipamentos e mão de obra.

b) O valor entre parênteses se refere à proporção dos materiais em relação ao teor de sólidos totais da resina.

Pela Tabela 7, nota-se que os custos dos dois tipos de resina utilizados no trabalho foram iguais. Objetivou-se manter as mesmas condições de prensagem e os mesmos custos de fabricação de ambas as resinas para que a comparação entre elas fosse mais uniforme. Por isso, foi testada a proporção de 75/25 de tanino/ácido cítrico na segunda resina.

A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os custos dos adesivos testados e os preços de adesivos presentes no mercado.

Tabela 8 – Comparação entre custos das resinas testadas e preços de resinas comerciais.

Resinas	Volume do painel (cm ³)	Densidade do painel (g/cm ³)	Teor de Resina (%)	Massa de resina do painel (g)	Preço da resina/painel (R\$)	Preço da resina/m ³ (R\$)
Ácido Cítrico	1024	0,65	18	102	0,65	637,50
Tanino -Ácido Cítrico (75/25)	1024	0,65	18	76,5 (tanino) 25,5 (Ácido Cítrico)	0,66	640,49
Tanino-Formaldeído (90/10)	1024	0,65	18	91,8 (Tanino) 10,2 (formaldeído)	0,74	724,91
Ureia-Formaldeído	1024	0,65	18	102	0,21	209,18
Fenol-Formaldeído	1024	0,65	18	102	0,17	169,34

a) Para os cálculos das resinas de ácido cítrico, tanino/ácido cítrico e tanino-formaldeído não foram consideradas despesas de solvente, equipamentos e mão de obra.

b) Foi considerada densidade de 0,65 g/cm³ nos cálculos, porque aglomerado de MDP vendido no mercado, geralmente, é fabricado com esse valor.

c) Os valores entre parênteses se referem à proporção dos materiais em relação ao teor de sólidos totais da resina.

Percebe-se, pela Tabela 8, que os custos com materiais das resinas testadas são cerca

de 13% menores do que os da resina tanino-formaldeído, o que reduziria seus preços finais e as favoreceriam no mercado frente a esse adesivo.

Por outro lado, os preços das resinas testadas se mostraram praticamente o triplo do valor da resina de ureia-formaldeído e quase o quádruplo do valor da de fenol-formaldeído.

Mas deve-se levar em consideração que as resinas utilizadas neste trabalho estão em fase de testes e adequação quanto à proporção e teor ideal em um painel. Não foram, portanto, aprovadas por nenhum órgão regulador do Estado, tampouco são fabricadas por empresas do ramo.

É fato que, se forem, no futuro, aprovadas para o comércio, esses preços devem reduzir, visto que grandes fábricas produzem seus próprios insumos para suas resinas, o que diminui significativamente os preços finais.

Além disso, as resinas testadas apresentam a grande vantagem de não liberarem substâncias tóxicas e poluentes durante a prensagem, o que torna o ambiente de trabalho mais salubre. E também apresentam a vantagem de possuírem, em sua composição, materiais de fontes renováveis e biodegradáveis, o que, reduz o impacto ambiental causado pela indústria e minimiza o apelo incessante por derivados de petróleo.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como as pesquisas envolvendo adesivo para aglomerado à base de ácido cítrico são recentes no país, há muitos parâmetros para serem avaliados em testes, os quais não foram investigados neste trabalho devido ao curto tempo.

Diante disso, como o teor médio de inchamento em espessura dos painéis adesivados com ácido cítrico ficou mais elevado do que o estabelecido para painéis do tipo P2 da NBR, sugere-se elevar a temperatura de prensagem em trabalhos futuros para verificar se, dessa forma, ele se adequaria.

Além disso, sugere-se utilizar partículas de tamanho menor, porque isso reduziria os espaços vazios no interior do painel, o que poderia diminuir a absorção de água e, por conseguinte, o inchamento em espessura.

Recomenda-se também variar o teor de resina e as condições de prensagem (temperatura e duração) para verificar se, dessa forma, elevar-se-ia a resistência mecânica das placas.

Quanto ao adesivo de tanino e ácido cítrico, há muitas variáveis ainda para serem exploradas, principalmente a proporção ideal entre os materiais e as condições de prensagem, em especial a temperatura, visto que também é um adesivo recente em fase experimental.

6. CONCLUSÃO

Observou-se que os adesivos à base de ácido cítrico e tanino apresentaram sim capacidade de aglutinar as partículas de eucalipto formando painéis de aglomerado de MDP. Somente o ácido ricinoléico não apresentou essa capacidade.

Ademais, através dos resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos realizados, pode-se concluir que, sob as condições de prensagem utilizadas (180°C por 10 minutos), os painéis adesivados com ácido cítrico apresentaram desempenho mais satisfatório nos quesitos Módulo de Ruptura, Módulo de Elasticidade e Resistência à Tração Perpendicular em relação à classificação como tipo P2 - painéis não estruturais para uso interno em condições secas – da NBR 14810-2 (ABNT, JUNHO de 2013).

Deve-se ainda variar e testar alguns parâmetros, como por exemplo, o teor adequado de resina e dimensão de partículas, para que esses referidos painéis se adequem também ao quesito Inchamento em Espessura após imersão em água por 24 horas.

Por fim, pode-se assegurar que os resultados não favoráveis obtidos com os painéis de tanino/ácido cítrico no quesito estabilidade dimensional não devem servir como fonte de desestímulo. Pelo contrário, os adesivos testados representam um grande ganho ao meio ambiente e à saúde humana. Portanto, é fundamental a continuação de seus testes e investigações, pois, somente com o desenvolvimento de mais pesquisas, poder-se-á elucidar e estabelecer definitivamente a qualidade dessa mistura como adesivo para MDP.

7. REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, Carlos Eduardo Camargo. **Interações de variáveis no ciclo de prensagem de aglomerados**. Tese de doutorado. UFPR. 2002.

ALMEIDA, Karla Nayara Santos de *et al.* Qualidade de painéis aglomerados produzidos com *Eucalyptus urophylla* e resíduos da desrama de *Acacia mangium* Willd. **Scientia Forestalis**, v.43, n.107, 2015.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DE BASE FLORESTAL PARA O ESTADO DE SANTA CATARINA 2016 (ANO BASE 2015). STCP Engenharia de projetos LTDA Associação catarinense de empresas florestais. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT **NBR 14810-1**. Painéis de partículas de média densidade - Parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas; 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT **NBR 14810-2**: Painéis de partículas de média densidade- Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio. São Paulo, 2013.

AUN, Marcelo V. *et al.* Aditivos em alimentos. **Revista Brasileira de Alergia e Imunopatologia**, v. 34, n. 5, p. 177-186, 2011.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Quím. Nova.**, vol.31, n.8, 2008.

BOA, Ana Carolina *et al.* Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 102, p. 279-288, jun. 2014 2014.

BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. UFLA. Minas Gerais. 2007.

CAMPOS, C.I. de; LAHR, F. A. R. Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de pinus e de eucalipto utilizando uréia-formaldeído. **Matéria**, v. 9, n. 1, p. 32-42, 2004.

CARVALHO, Mohana Zorkot *et al.* **Abordagem multivariada do comportamento das propriedades físico-químicas e caracterização de adesivos naturais à base de taninos.** Tese de doutorado. UFLA. 2016.

CORRADI PEREIRA, Bárbara Luísa *et al.* Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, 2013.

DE MELO, Rafael Rodolfo *et al.* Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de Eucalyptus grandis colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. **Floresta**, v. 40, n. 3, 2010.

DIAS, Fabrício Moura; LAHR, Francisco Antonio Rocco. Alternative castor oilbased polyurethane adhesive used in the production of plywood. **Materials Research**, Vol.7, n.3, p.413-420, 2004.

DONATI, R. D. **Produção de painéis reconstituídos no Brasil - passado, presente e futuro.** 2010.

FERREIRA, Vitor Francisco *et al.* Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

IMMICH, Ana Paula Serafini *et al.* **Reticulação de compostos poliméricos para recobrimento de superfícies.** Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). Da garantia de suprimento de matéria-prima para todos os usos da madeira – atuais de potenciais – a uma nova economia de baixo carbono, a solução passa pelas florestas plantadas. Relatório IBÁ 2016. Acessado no dia 21/05/2017, às 10:00hs, em

<http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf>.

IWAKIRI, Setsuo. **Painéis de madeira reconstituída**. Editora FUPEF, p. 137-182, Curitiba, 2005.

IWAKIRI, Setsuo *et al.* Resíduos de serrarias na produção de painéis de madeira aglomerada de eucalipto. **Scientia Agraria**, v. 1, n. 1, p. 23-28, 2000.

LIMBERGER, Heliberto José *et al.* Poliuretanos baseados em óleo de mamona.. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 3, 2013.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª Ed.; Editora Blücher; São Paulo, 1999.

MATTOS, R. L.; GONÇALVES, R. M.; CHAGAS, F. B. **Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas**. BNDS Setorial, Rio de Janeiro, v. 27, p. 121 - 156, 2008.

MENDES, L. M.; ALBUQUERQUE, C.E.C.; IWAKIRI, S. Qualidade dos sarrafos para produção de compensados sarrafeados. **In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS**, 5.,1999, Curitiba. Anais. Rio de Janeiro: Biosfera,. v.1, p.2063, 1999.

MENDES, L. M.; ALBUQUERQUE, C. E. C.; IWAKIRI, S. A indústria brasileira de painéis de madeira. **Revista da Madeira**, v. 1, n. 71, p. 12-12, 2003a.

MENDES, Lourival Marin *et al.* Efeitos da densidade, composição dos painéis e teor de resina nas propriedades de painéis OSB. **Floresta e Ambiente**, v. 10, n. 1, p. 01-17, 2003b.

NAKAY, D. K.,**Caracterização de um gaseificador do tipo concorrente utilizando *Eucaliptus***. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. UnB. Brasília, 2014.

NOGUEIRA, Rodrigo Bísaro. **Obtenção e Caracterização de Poliuretanos sem o Uso de Isocianatos (NIPU) e com Fixação de CO2**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2010.

OLIVEIRA, Fernando Vitor *et al.* Efeito da acetilação das partículas de madeira de *Eucalyptus grandis* e da inclusão de partículas de polietileno e de embalagens cartonadas nas propriedades de chapas de aglomerado. **Revista Árvore**, v. 34, n. 5, p. 937-946, 2010.

PASTORE, Neivair Sponchiado; HASAN, Salah Mahmud; ZEMPULSKI, Denize Aparecida. Produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger*: avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e de concentração de sacarose. **Engevista**, v. 3, p. 149-159, 2011.

PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S.; LAMPMAN, G. M. **Introduction to Spectroscopy** . Fourth Edition. Brooks Cole, 2008.

PÉRES, Eduardo Ulisses Xavier. **Síntese e avaliação da atividade de catalisadores obtidos a partir de ácido ricinoleico na produção de poliéster de óleo de mamona (*Ricinus communis*) e ácido tereftálico**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2008.

PÉRES, Eduardo Ulisses Xavier. **Síntese de poliésteres a partir do óleo de mamona e sua utilização como matriz polimérica para nanocompósitos magnéticos e estudos sobre reticulação com glicerol**. Tese de Doutorado. Instituto de Química Curso de Pós-Graduação em Química. Universidade de Brasília. 2014.

PIERRE, Fernanda Cristina. **Caracterização físico-mecânica de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* com adição de resíduos industriais madeireiros**. Tese de Doutorado. Tese Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP – Campus de Botucatu, 2010.

RAMIRES, Elaine Cristina. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais**. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos. 2010.

RENZO, Renata. **Painel estrutural de lâminas paralelas (PLP) de *Eucalyptus grandis* utilizando adesivo resorcinólico, tanino e poliuretano derivado de óleo de mamona**. Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, 2008.

REVISTA DA MADEIRA. **Potencial energético da biomassa eucalipto**. Disponível em <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1727&subject=E%20mais&title=Potencial%20energ%20E9tico%20da%20madeira%20de%20eucalipto> Acesso em 25 de março. 2017.

RODRIGUES, Cristine. **Desenvolvimento de bioprocesso para produção de ácido cítrico por fermentação no estado sólido utilizando polpa cítrica**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. 2006.

SANTOS-BUELGA, C.;SCALBERT, A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.80, n.7,sn, p.1097-0010, 2000.

SILVA, Isabel do Nascimento. **Uso do carvão de coco de babaçu modificado com ácido cítrico como adsorvente do azul de metileno utilizado em experimentos de química analítica**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2015.

SILVEIRA, Bruno Reginatti da. Avaliação do uso de processos eletroquímicos oxidativos avançados no tratamento de efluentes contendo comportos orgânicos refratários. 2013.

SOARES, Vássia Carvalho et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore, Viçosa**, v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

TEIXEIRA, D.E.; SANTANA, M.A.E. Uso de bagaço de cana-de-açúcar na confecção de chapas aglomeradas **In: 7º. Congresso florestal brasileiro e 1º. Panamericano**, 1993, curitiba. **ANAIS DO VII Congresso Florestal Brasileiro e 1º Congresso Florestal Panamericano**. 1993.

UMEMURA, Kenji *et al.* Application of citric acid as natural adhesive for wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 4, p. 1991-1996, 2012a.

UMEMURA, Kenji; UEDA, Tomohide; KAWAI, Shuichi. Characterization of wood-based molding bonded with citric acid. **Journal of wood science**, v. 58, n. 1, p. 38-45, 2012b.

UMEMURA, Kenji; SUGIHARA, Osamu; KAWAI, Shuichi. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard II: Effects of board density and pressing temperature. **Journal of wood science**, v. 61, n. 1, p. 40-44, 2015.

UMEMURA, Kenji; SUGIHARA, Osamu; KAWAI, Shuichi. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard. **Journal of wood science**, v. 59, n. 3, p. 203-208, 2013.

VARGAS, Daiane Peixoto. Anatomia floral, cultivo in vitro e criopreservação de mamoneira. Tese de Doutorado. UFLA, Minas Gerais, 2009.

VIEIRA, Eleno Rodrigues. **Propriedades adesivas de IPNS a base de poliuretano de óleo de mamona associada a diferentes poliacrilatos**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Mateiáris da Escola de Engenharia da UFRGS, 2005.

WIDYORINI, Ragil *et al.* Bonding Ability of a New Adhesive Composed of Citric Acid-Sucrose for Particleboard. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 4526-4535, 2016.

WILCZAK, Luana. **Avaliação do comportamento mecânico do adesivo poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado na produção de painéis compensados**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2014.

ZHAO, Zhongyuan; UMEMURA, Kenji; KANAYAMA, Kozo. Effects of the Addition of Citric Acid on Tannin-Sucrose Adhesive and Physical Properties of the Particleboard. **BioResources**, v. 11, n. 1, p. 1319-1333, 2015a.

ZHAO, Zhongyuan; UMEMURA, Kenji. Investigation of a New Natural Particleboard Adhesive Composed of Tannin and Sucrose. 2. Effect of Pressing Temperature and Time on Board Properties, and Characterization of Adhesive. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 2444-2460, 2015b.

ZHAO, Zhongyuan; UMEMURA, Kenji. Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose. **Journal of wood science**, v. 60, n. 4, p. 269-277, 2014.

8. ANEXOS

8.1 ANEXO 1 - DADOS DOS ADESIVOS UTILIZADOS

Os dados específicos dos adesivos utilizados no trabalho encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Dados dos adesivos.

Adesivo	Ph	Teor de sólidos (%)	Viscosidade a 22,9°C (cP)
Solução de Ácido Cítrico	1	50	98,2
Solução de Tanino-Ácido Cítrico	3	53	7,35

Equipamentos utilizados para medição de pH e viscosidade: Phmetro Gehaka PG1800 e Viscosímetro Brookfield DV-I-Prime (Spindle S18 e velocidade 100RPM).

8.2 ANEXO 2 - CÁLCULOS DE MASSAS DE PARTÍCULA E DE ADESIVO PARA OS PAINÉIS

- Densidade desejada do painel: D (g/cm^3).
- Vale a pena ressaltar que os painéis classificados como de média densidade devem apresentar densidade aparente entre $0,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ e $0,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ (ABNT NBR 14810-1).
- Volume desejado do painel: V (cm^3)
 - Visto que o colchão se expande durante a prensagem, faz-se necessário acrescentar cerca de 2 cm de largura e comprimento ao volume desejado. Por exemplo: deseje-se um painel de volume 30 cm x 30 cm x 1cm, faz-se o cálculo para 32 cm x 32 cm x 1 cm.
 - Quantidade de adesivo: A (%)
 - Teor de umidade das partículas de biomassa: U (%)
 - Teor de sólidos do adesivo: S (%)
 - Massa da chapa seca (adesivo + partículas) por painel: MC (g)

$$MC = V \times D \quad (\text{Equação 8})$$

- Massa de partículas secas (sem adesivo) por painel : MS (g)

$$MS = \frac{(MC \times 100)}{(100 + A)} \quad (\text{Equação 9})$$

- Massa de sólidos do adesivo por painel : MA (g)

$$MA = MC - MS \quad (\text{Equação 10})$$

- Massa de solvente do adesivo: M (g)

$$M = \left[\frac{MA}{(S/100)} \right] - MA \quad (\text{Equação 11})$$

- Massa de partículas úmidas por painel: MU (g)

$$MU = \frac{MS \times (100 + U)}{100} \quad (\text{Equação 12})$$

- Massa total do colchão (partículas úmidas + adesivo com solvente) por painel:
MT (g)

$$MT = MU + MA + M \quad (\text{Equação 13})$$

Faz-se necessário acrescentar uma percentagem de perda de massa de partícula e de resina por colchão, pois fica retido, nas paredes do misturador, um pouco de material.

8.3 ANEXO 3 - DADOS DE PRENSAGEM

Os dados de prensagem dos painéis encontram-se nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Painéis com ácido cítrico.

	Tempo de Prensagem (min)	Pressão (kgf/cm²)	Temperatura (°C)
Painel 1	10	57	180
Painel 2	10	57	180
Painel 3	10	57	180

Tabela 11 - Painéis com tanino e ácido cítrico.

	Tempo de Prensagem (min)	Pressão (kgf/cm²)	Temperatura (°C)
Painel 1	10	62	180
Painel 2	10	65	180
Painel 3	10	80	180

8.4 ANEXO 4 - TESTE T

A Tabela 12 apresenta os valores de probabilidade de significância, para $\alpha = 0,05$, do Teste T bicaudal aplicado para comparar os resultados obtidos nos ensaios dos painéis fabricados no trabalho.

Tabela 12 - Valores de probabilidade de significância.

	Densidade	MOR	MOE	LI
p-valor	0,981300000	0,000818000	0,000856000	0,000000052