



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**MARIELLY LEMES GONÇALVES**

**CARACTERIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADESIVA DAS MISTURAS  
ÁCIDO CÍTRICO/TANINO E ÁCIDO CÍTRICO/LIGNINA PARA  
PAINÉIS DE MADEIRA AGLOMERADA (MDP)**

**BRASÍLIA**

**2018**

**MARIELLY LEMES GONÇALVES**

**CARACTERIZAÇÃO DA CAPACIDADE ADESIVA DAS MISTURAS  
ÁCIDO CÍTRICO/TANINO E ÁCIDO CÍTRICO/LIGNINA PARA  
PAINÉIS DE MAIDERA AGLOMERADA (MDP)**

**Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Química  
Tecnológica do Instituto de Química da  
Universidade de Brasília, como requisito  
parcial para obtenção do grau de Bacharel  
em Química Tecnológica.**

**Orientador (a): Dra. Sarah Silva Brum  
Co-Orientador: Dr. Divino Eterno Teixeira**

**BRASÍLIA**

**2018**

A Deus, por ser providente em todas as áreas da minha vida. Aos meus amados pais, que sonharam esse sonho comigo, sempre acreditando e torcendo pelo meu sucesso.

Dedico

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me enviou até aqui e desde então vem me capacitando, abrindo as portas, preparando os caminhos e me agraciando com a companhia de pessoas tão especiais. Por cada momento de intimidade onde pude sentir o Seu imenso amor por mim. Pela vida e por tudo que És, glórias e louvores a Ti Senhor!

Aos meus pais, José Nesio e Mariete, por se fazerem tão presentes ainda quando a distância física nos separava. Por cada visita em Brasília, pelo cuidado, proteção, por se preocupar em fazer nossos gostos, as comidinhas preferidas, por demonstrar tamanho amor em cada gesto. Obrigada por me encorajarem nos momentos mais difíceis do curso e por vibrar comigo cada vitória. Agradeço a Deus pela graça de tê-los como pais, somos realmente muito sortudos por isso. Por vocês, meu maior amor e gratidão!

Aos meus irmãos, Douglas e Danilo, que nesses cinco anos desempenharam papel de pai, dando conselho e bronca quando preciso, de amigo, sendo meu colo quando a saudade apertava e de irmão, sempre tão prestativos se esforçando pra que nada me faltasse. Vocês são minha inspiração de ser humano na fé, na honestidade, no amor, no carisma, força e determinação. Agradecimentos não seriam suficientes para demonstrar o quanto sou grata por tudo que fizeram por mim, vocês foram determinantes para a conclusão deste sonho.

Agradeço também a minha mais nova “rimãzinha”, Suelene, sempre tão prestativa e preocupada em saber se estou bem, agradar e fazer os meus dias mais felizes. Você é um presente para todos nós que temos a sorte de conviver com você e sua família. Obrigada por me deixar ser um pouquinho filha da Dona Lia também, vocês são muito especiais para mim.

Ao meu namorado, Matheus, que esteve comigo em grande parte dessa caminhada, sonhando junto, apoiando e acreditando que tudo daria certo. Obrigada por não desistir da gente, mesmo quando eu descontava toda tensão de semana de provas, fim de semestre em você e ainda assim me mostrava que era só um momento difícil, que as coisas iriam melhorar e você estaria ao meu lado. Muito obrigada por cada esforço para estar em Itinga nos feriados, cada segundo valeu muito a pena. Agradeço também aos meus sogros, Belinha e Vó Vina pelo imenso carinho.

Aos meus avós, tios, títias e primos por quem tenho imenso amor. Agradeço por serem sempre tão presentes, disponíveis a auxiliar em todas as áreas da minha vida e confiantes no

meu sucesso. Itinga é o melhor lugar do mundo porque vocês estão lá. Muito obrigada, por tudo.

Às amigadas antigas e aos novos amigos que em Itinga, Brasília e hoje espalhados ao longo desse Brasilzão, estão sempre a postos para dar conselhos, colo, que fazem a alegria dos meus dias e me permitem sair da rotina, muitas vezes dura, pros momentos de diversão e a imensa felicidade que sinto quando estamos juntos. Cada um de vocês tem um espaço muito grande no meu coração e jamais substituível.

Aos companheiros de curso que embarcaram comigo nessa “loucura” de fazer Química. Aos “Troxa”, que nos abandonaram no curso, mas permanecem firmes com o carinho na vida e às amigadas que foram se fortalecendo ao longo do curso. Agradeço de modo muito especial à Cris, que foi minha grande parceira ao longo desses anos, virando noites juntas estudando, montando grade, nos inúmeros trabalhos em grupo, viagens pra congressos e pelo imenso carinho além da vida acadêmica, sendo minha conselheira, amiga, irmã, com quem eu pude contar em cada momento nessa caminhada. Sem você, a química não seria tão linda.

A minha querida orientadora, professora Dra. Sarah Brum, por aceitar me orientar e propor um projeto tão interessante para realizarmos juntas. Pela disponibilidade em sanar as minhas dúvidas, pelas dicas, confiança e todo conhecimento transmitido. Você é uma pessoa sensacional e nos inspira todos os dias com sua alegria e o jeito leve de levar a vida. Muito obrigada!

Ao meu co-orientador, Dr. Divino Eterno, por apresentar o projeto e se colocar a disposição para realização do mesmo. Obrigada por todo suporte, orientação e conhecimento compartilhado.

A Ana Paula Nakamura, que me acompanhou em todas as etapas de preparação dos painéis, pela disponibilidade, esclarecimento de todas as dúvidas, conhecimento transmitido e por me encorajar sempre.

Ao Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro, pelos materiais cedidos, disponibilização do espaço e equipamentos. Agradeço a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta na confecção dos painéis, em especial ao Luiz Domiciano (Lula), pelo suporte no Galpão de Produtos e análises do teor de umidade das partículas, os profissionais da marcenaria pela confecção dos corpos de prova e ao João

Anacleto pela acolhida e análises de tração perpendicular. Agradeço ainda à Tanac SA pela doação da resina de tanino.

Ao Laboratório de materiais e combustíveis (LMC) e aos colegas de bancada que me acolheram com muito carinho, auxiliando nos experimentos e tornando os dias no LMC mais divertidos. Agradeço de forma especial ao Arthur, por estar sempre disponível em ajudar na realização dos experimentos e transmitir todo seu conhecimento com relação ao uso dos equipamentos do laboratório, as técnicas, metodologias, pela companhia, apoio e as partilhas do FT-IR.

À Central analítica do Instituto de Química da UnB pelas análises de TG/DTG e FT-IR em especial ao Lucas, que me acompanhou no uso do Espectrômetro e a Leninne, pelas análises e pela disponibilidade em me ajudar com a elaboração dos gráficos.

A todos, que de forma direta ou indireta, contribuíram para a conclusão desse trabalho, minha eterna gratidão.

**Obrigada!**

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.”

Albert Einstein.

## RESUMO

O uso de painéis de madeira, em particular os painéis de média densidade (MDP), tem se tornado cada vez mais popular e economicamente relevante, devido à otimização do uso de madeiras menos nobres para a promoção de produtos de alto valor agregado. Os adesivos comumente utilizados na fabricação destes painéis são à base de matéria-prima derivada do petróleo e formaldeído que apresentam empecilhos como a toxicidade e riscos à saúde. Neste trabalho, avaliou-se a capacidade adesiva para painéis de madeira aglomerada de três substâncias naturais: ácido cítrico, tanino e lignina como uma alternativa renovável aos adesivos sintéticos mais utilizados. Painéis de partículas de eucalipto foram fabricados com densidade alvo de  $0,8 \text{ g/cm}^3$  por meio de prensagem a quente, sob temperatura de  $180\text{-}200^\circ\text{C}$  por 10 minutos, com um teor de 18% a 36% das substâncias em teste. Os painéis tiveram algumas das suas propriedades físicas e mecânicas analisadas por testes de inchamento em espessura e absorção de água, após imersão em água por 24 horas, densidade aparente e ligação interna. Realizou-se também análises de FT-IR e TG/DTG das partículas de eucalipto, dos sólidos das resinas e dos painéis formados. Todas as substâncias de teste apresentaram capacidade de aglutinar as partículas de eucalipto formando MDP. A maioria das resinas se mostrou muito promissora, com excelentes propriedades físico-mecânicas, tendo sua forma de adesão fornecida por ligação química, que pôde ser comprovada pelos espectros FTIR com as ligações ésteres formadas.

**Palavras-Chaves:** Painéis de partículas de média densidade; Adesivos renováveis; Ácido cítrico; Lignina; Tanino

## ABSTRACT

The use of wood panels, especially medium density particleboard (MDP), has become increasingly popular and economically relevant due to the optimization of the use of less noble wood for the promotion of high added value products. The adhesives commonly used in the manufacture of these panels are based on raw material derived from petroleum and formaldehyde which present with impediment such as toxicity and health risks. In this work, the adhesive capacity for agglomerated wood panels of three natural substances: citric acid, tannin and lignin was evaluated as a renewable alternative to the most used synthetic adhesives. Eucalyptus particle boards were fabricated with a target density of  $0,8 \text{ g/cm}^3$  by hot pressing, at a temperature of 180-200 °C for 10 minutes, containing 18 % to 36 % of the test substances. The panels had some of their physical and mechanical properties analyzed by thickness swelling and water absorption after water immersion for 24 h, bulk density and internal bonding. FTIR and TG / DTG analyzes of eucalyptus particles, resin solids and formed panels were also performed. All test substances showed the ability to bind eucalyptus particles to form MDP. Most of the resins showed very promising, with excellent physico-mechanical properties, their adhesion form provided by chemical bonding, which could be proved by the FTIR spectra with the ester bonds formed.

**Keywords:** Medium density particleboards; Renewable adhesives; Citric acid; Lignin; Tannin

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Gráfico da Produção e consumo de Aglomerado no Brasil.....	17
Figura 2: Estrutura do ácido cítrico.....	20
Figura 3: Estrutura dos materiais lignocelulósicos: Celulose rodeada por hemicelulose e lignina. ....	22
Figura 4: Estruturas primárias da lignias. (a) álcool p-alcoólico (4-hidroxilfenilo, H), (b) álcool coníferlico (guaiacil, G), (c) álcool sinapílico (siringil, S).....	22
Figura 5: Representação de parte da estrutura química de taninos. a) Hidrolisáveis e b) Condensados.....	25
Figura 6: Lignina obtida por catálise heterogênea espalhada nas paredes dos tubos de ensaio para teste de solubilidade.....	31
Figura 7: Sistema reacional utilizado para as reações de polimerização. Onde: (1) chapa aquecedora, (2) banho de areia, (3) balão de fundo redondo de 50 mL, (4) condensador. ....	33
Figura 8: Misturador de partículas e adesivo visto de frente e de cima. ....	35
Figura 9: Balança determinadora de umidade.....	36
Figura 10: Etapas para montagem de colchão. a) Distribuição manual de partículas dentro do molde sobre uma chapa de alumínio untada; b) pré-prensagem manual com uma tampa; c) colchão de partícula e d) deposição de outra chapa de alumínio untada sobre o colchão.....	37
Figura 11: Prensa utilizada para prensagem a quente dos painéis.....	38
Figura 12: Ensaio de Tração Perpendicular. (a) Corpos de prova colado (b) maquina utilizada (c) corpo de prova após ensaio .....	41
Figura 13: Espectro na região do infravermelho do eucalipto <i>in natura</i> .....	42
Figura 14: Curva de TG e DTG do eucalipto .....	43
Figura 15: Espectro na região do infravermelho da Lignina extraída .....	44
Figura 16: Curva de TG e DTG da lignina Kraft extraída.....	45

Figura 17: a) Resultado do teste de solubilidade da lignina LC, b) Tubo onde houve solubilização ampliado para melhor visualização do produto de fundo formado .....	46
Figura 18: Espectroscopia da região do infravermelho dos reagentes: a) Ácido cítrico b) Tanino.....	48
Figura 19: Espectroscopia da região do infravermelho do pré-polímero AC:T .....	48
Figura 20: Espectroscopia da região do infravermelho dos reagentes: a) Ácido cítrico b) Lignina Kraft .....	49
Figura 21: Espectroscopia da região do infravermelho do pré-polímero AC:LK .....	49
Figura 22: Identificação dos painéis confeccionados com o uso das diferentes resinas .....	51
Figura 23: Espectro na região do infravermelho das partículas de eucalipto a) <i>in natura</i> b) após prensagem .....	52
Figura 24: Espectro do eucalipto após prensagem ampliado da faixa de interesse para melhor visualização dos picos .....	53
Figura 25: Corpo de prova de E (AC/PP 1:1 18% - 180) após 2h sob imersão em água .....	54
Figura 26: Amostra dos demais corpos de prova após 24h sob imersão em água .....	55
Figura 27: Gráficos comparativos para o painel B .....	59
Figura 28: Gráficos comparativos para o painel A.....	59
Figura 29: Gráficos comparativos para os painéis C, D e F .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resinas Preparadas .....	35
Tabela 2: Testes de solubilidade para a lignina obtida por catálise heterogênea para cinco diferentes solventes.....	46
Tabela 3: Perfil das misturas formadas .....	47
Tabela 4: Características e codificação dos painéis.....	50
Tabela 5: Resultados dos testes físico-mecânicos dos painéis .....	54
Tabela 6: Comparação das propriedades físico-mecânicas de painéis de madeira .....	56
Tabela 7: Valores mínimos para TP e máximo para IE.....	58

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Densidade aparente .....	39
Equação 2: Inchamento em espessura .....	40
Equação 3: Absorção de água.....	40
Equação 4: Tração perpendicular ou ligação íntera .....	41
Equação 5: Massa da chapa seca por painel .....	71
Equação 6: Massa de partículas secas por painel .....	71
Equação 7: Massa de sólidos do adesivo por painel .....	71
Equação 8: Massa de solvente do adesivo .....	71
Equação 9: Massa de partículas úmidas por painel.....	71
Equação 10: Massa total do colchão por painel .....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA: Absorção de água;

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas;

AC: Ácido cítrico

DTG: Análise termogravimétrica diferencial;

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

IE: Inchamento em espessura;

INCA: Instituto Nacional do Câncer;

JIS: *Japanese Industrial Standards*;

LC: Lignina obtida por catálise heterogênea com catalisador de níquel

LK: Lignina Kraft

LPF: Laboratório de Produtos Florestais;

MDF: *Medium Density Fiberboard*;

MDP: *Medium Density Particleboard*;

NBR: Norma Brasileira;

OSL: Lignina organosolve;

SFB: Serviço Florestal Brasileiro;

T: Tanino

TG: Análise termogravimétrica;

TP: Tração Perpendicular;

P.A.: Padrão analítico;

PP: pré-polímero

$\rho$ : densidade aparente.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1. OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
1.1. OBJETIVO GERAL.....	14
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>15</b>
2.1. APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS .....	15
<b>2.1.1 Aproveitamento de resíduos madeireiros .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1.2. Painéis de madeira.....</b>	<b>16</b>
2.2. ADESIVOS.....	18
2.3. ÁCIDO CÍTRICO .....	19
2.4. LIGNINA .....	21
2.5. TANINO .....	24
2.6. POLÍMEROS E A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO .....	27
<b>2.6.1. Polímeros .....</b>	<b>27</b>
<b>2.6.2. Tipos de Reação de Polimerização .....</b>	<b>28</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1. REAGENTES.....	30
3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	30
3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	31
3.4. TESTE DE SOLUBILIDADE.....	31
3.5. PREPARO DOS ADESIVOS .....	32
<b>3.5.1. Extração da lignina.....</b>	<b>32</b>
<b>3.5.2. Síntese de pré-polímeros .....</b>	<b>32</b>
<b>3.5.3. Preparo das resinas.....</b>	<b>34</b>
3.6. PREPARAÇÃO DOS PAINÉIS .....	35
3.7. PRENSAGEM DOS PAINÉIS .....	37
3.8. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS.....	38
3.9. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS .....	39
<b>3.9.1 Propriedades físicas.....</b>	<b>39</b>
<b>3.9.2 Propriedades mecânicas.....</b>	<b>40</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>42</b>

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE EUCALIPTO <i>IN NATURA</i> .....	42
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT EXTRAÍDA .....	44
4.3. TESTE DE SOLUBILIDADE.....	45
4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS FORMADAS NA ETAPA DE SÍNTESE DE PRÉ-POLÍMEROS .....	47
4.5. CONFECÇÃO DOS PAINÉIS .....	50
4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PAINÉIS .....	52
<b>4.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....</b>	<b>52</b>
<b>4.6.2 Resultados dos testes físicos e mecânicos.....</b>	<b>54</b>
<b>4.6.3. Adequação à NBR 14810-2 (ABNT, Junho de 2013) .....</b>	<b>58</b>
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>61</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>63</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>71</b>

## INTRODUÇÃO

Os produtos derivados de madeira vêm sendo largamente utilizados por possibilitarem a ampliação dos materiais empregadas em indústria como da construção civil e moveleiras. O uso de painéis de madeira, em particular os painéis de média densidade (MDP), tem se tornado cada vez mais popular e seu mercado mais competitivo e economicamente relevante (CAMPOS; LAHR, 2004). Este destaque se deve a otimização do uso de madeiras menos nobres para a promoção de produtos de alto valor agregado além da possibilidade de utilizar madeiras provenientes de florestas plantadas, o que sugere a diminuição de pressão sobre as florestas nativas (RENZO, 2008).

Os painéis de madeira são formados por lâminas ou partículas de madeira em diferentes estágios de desagregação. Surgiram como substituintes da madeira maciça, devido a fatores como o alto custo e escassez. Os segmentos de MDP apresentam perspectivas positivas para o setor de painéis de madeira, uma vez que, sua oferta é aumentada em direção ao mercado interno com a possibilidade de ter o seu excedente absorvido pelo mercado externo. Atualmente tem o seu principal uso na fabricação de móveis retilíneos, como divisórias e tampas de mesas, bem como na construção civil (MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

Os adesivos comumente utilizados na fabricação de painéis de madeira são à base de matéria-prima derivada do petróleo e formaldeído que apresentam empecilhos como a toxicidade, riscos à saúde, não se enquadrarem na tendência de preservação ambiental, além de serem considerados os grandes encarecedores do produto (RENZO, 2008). Diante disso, há uma tendência crescente na busca por adesivos alternativos de qualidade e desempenho, com base em matérias-primas derivadas de fontes naturais e renováveis que sejam viáveis economicamente e possam substituir ou compor combinações com os adesivos sintéticos já utilizados (CAMPOS, 2004; DIAS, 2004).

Segundo Widyorini *et al.* (2016) diversos estudos têm sido focados na descoberta de novos adesivos com base em materiais renováveis, como o ácido cítrico (UMEMURA *et al.* 2012; WIDYORINI *et al.* 2016), lignina modificada (NASIR *et al.* 2013), ácido cítrico com sacarose (UMEMURA *et al.* 2013, 2015) e tanino com sacarose (ZHAO; UMEMURA, 2014).

O ácido cítrico é um ácido orgânico fraco, não tóxico, não inflamável, biodegradável e obtido por processos de extração de frutas cítricas, síntese ou fermentação da glicose e

sacarose. Apresenta aplicações como aditivo na indústria de alimentos e bebidas, e na fabricação de produtos de limpeza, farmacêuticos e nutricionais (ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013; SOCCOL *et al.*, 2006).

Como proposta de nova aplicação, muitos autores vêm estudando a sua utilização como um potencial agente de ligação 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. Estudos já apontam a atuação do ácido cítrico como um agente de ligação para placas feitas de madeira e casca, várias espécies de bambu, e palmeira de óleo (WIDYORINI *et al.* 2016).

A lignina é um material obtido em larga escala em todo mundo como subproduto da polpação da madeira. Segundo Lora & Glasser (2002) apenas uma pequena quantidade (1 a 2 %) da lignina gerada é precipitada e comercializada tendo sua maior parte utilizada para queima em caldeira de recuperação. Os adesivos para madeira são uma das inúmeras possibilidades para o uso da lignina proveniente do licor negro Kraft que possibilitam o seu aproveitamento de forma mais nobre (FOELKEL, 2009). Diversos autores destacam que, considerando a estrutura polifenólica da lignina na madeira, o adesivo a base desta mostra-se bastante promissor (SANTOS, 2016).

Este trabalho se propôs a estudar misturas de ácido cítrico, tanino, e ligninas com o objetivo de substituir os adesivos utilizados atualmente, os quais são tóxicos e de origem não renovável. O mesmo se justifica pelo fato de estudar possíveis alternativas renováveis para os adesivos de madeira que possam substituir os mais utilizados na indústria a base de matéria-prima não renovável.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade adesiva das misturas de ácido cítrico/tanino e ácido cítrico/lignina para painéis de partículas aglomeradas de média densidade.

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a lignina extraída por diferentes metodologias por meio das análises FT-IR e TG/DTG;
- Verificar a faixa de temperatura ideal para a prensagem da biomassa utilizada através de análise termogravimétrica TG/DTG;
- Verificar as propriedades químicas das partículas de eucalipto *in natura* e após a prensagem através de análises de FTIR;
- Sintetizar e verificar o potencial de pré-polímeros para aplicação como resina por meio de espectroscopia FT-IR
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis e verificar se os valores obtidos se enquadram à ABNT NBR 14810-2 de Junho de 2013;

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS**

Nos últimos anos, tem havido uma tendência crescente de utilização mais eficiente de resíduos agroindustriais com incentivo à sua bioconversão em produtos industrialmente importantes devido a questões envolvendo a poluição e eliminação de resíduos agroindustriais (PANDEY *et al.*, 2000).

O reaproveitamento de resíduos representa uma fonte de biomassa de baixo custo, renovável e abundante. Conforme Souza & Santos (2006), “A América Latina produz mais de 500 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos agroindustriais e o Brasil é responsável por mais da metade dessa produção.”

Uma vez sendo ricos em materiais lignocelulósicos os resíduos agro-industriais podem ser utilizados na geração de vários produtos como adsorventes, absorventes, carvão ativado, painéis de madeira, biossurfactantes e nanofibras de celulose (ANNUNCIADO *et al.*, 2005; STAVROPOULOS & ZABANIOTOU, 2005; BOA *et al.*, 2014; DAS & KUMAR, 2018; FILLAT *et al.*, 2018).

#### **2.1.1 Aproveitamento de resíduos madeireiros**

No processamento da Madeira originam-se resíduos sólidos desde o seu corte até os processamentos primário e secundário. Tais resíduos são normalmente dispostos para queima, armazenados em locais inapropriados ou inutilizados. Os resíduos do processamento da madeira podem ser reaproveitados como matéria-prima para novos produtos reduzindo os riscos ao meio ambiente e gerando lucro para as empresas que os produzem (BOA *et al.*, 2014).

Segundo o Relatório IBA (2017), o setor de árvores plantadas gerou, em 2016, 47,8 milhões de toneladas de resíduos sólidos, sendo desse total, 70,5% gerados pelas atividades florestais e 29,5% pelas industriais.

São diversas as alternativas existentes para o aproveitamento dos resíduos madeireiros sendo a colagem de madeira para a produção de painéis de aglomerados uma delas. Por meio da produção de painéis é possível melhorar o aproveitamento da matéria-prima — uma vez

que as exigências com relação à qualidade da madeira (presença de nós, bolsas de resina, etc.) diminuem — aumentar a homogeneidade dos compostos, estabilidade, variabilidade de dimensões do produto além de agregar valor aos resíduos propriamente ditos (LIMA *et al.*, 2008; BOA *et al.*, 2014; CARVALHO, 2016).

### **2.1.2. Painéis de madeira**

Painéis de madeira são estruturas formadas pela aglutinação de madeiras em lâminas ou em diferentes estágios de desagregação pela ação de pressão e temperatura, podendo ainda utilizar-se de resina na aglutinação. Os painéis surgiram com o objetivo de substituir a madeira maciça em decorrência da sua escassez e encarecimento (MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

Segundo o Anuário Estatístico de base florestal para o estado de Santa Catarina (2016, p.54), é possível dividir os painéis de madeira em dois tipos principais: “(i) painel de compensado; e (ii) os painéis de madeira reconstituída, com destaque para o MDF (Medium Density Fiberboard), MDP/Aglomerado (Medium Density Particleboard) e Chapa de Fibra.”

Painéis de madeira aglomerada são fabricados com pequenos fragmentos de material lignocelulósico, em geral madeira, aglutinados com adesivos sintéticos ou outro aglomerante, e termoprensados até que ocorra a cura do adesivo. São empregados como matéria-prima, resíduos da exploração Florestal, madeira de qualidade inferior, madeira de floresta plantada (Eucaliptos e Pínus no Brasil), e reciclagem de madeira inutilizável (OLIVEIRA *et. al.*, 2010; MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

A utilização deste tipo de painel teve início na Alemanha, em 1941, visando viabilizar a utilização de resíduos frente à escassez de madeira devido ao isolamento do país durante a 2ª Guerra Mundial. Logo em seguida, houve uma paralisação na produção pela falta de resina, uma vez que o uso do petróleo passou a ser priorizado para fins militares. Em 1946, observou-se uma retomada, mas, foi a partir da década de 60 que houve maior expansão do setor com novas instalações industriais e avanços tecnológicos (DONATI, 2010; IWAKIRI, 2005).

Os painéis de madeira aglomerada começaram a ser fabricados no Brasil na segunda metade da década de 1960, com a construção da primeira fábrica em Curitiba, Placas do Pará, pelo grupo francês Louis Dreiffus (MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

O uso de prensas contínuas no lugar das prensas de prato foi o principal responsável pela modernização nas linhas de produção de aglomerados e MDF por permitirem uma ampliação da escala de produção, com ganhos na produtividade e qualidade dos painéis. A modernização das empresas brasileiras ocorreu a partir da metade da década de 1990 e implementou a modificação da nomenclatura de aglomerado para MDP na tentativa de diferenciar o novo produto do aglomerado tradicional (MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

O consumo brasileiro de MDP entre 1995 e 2005 teve um aumento de 9,3% que foi acompanhando na sua produção, como pode ser visto na Figura 1. Cerca de 92% da produção é destinada aos pólos moveleiros e uma pequena parcela atende os pequenos fabricantes de móveis (3%) e a indústria de construção civil (2%) (MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

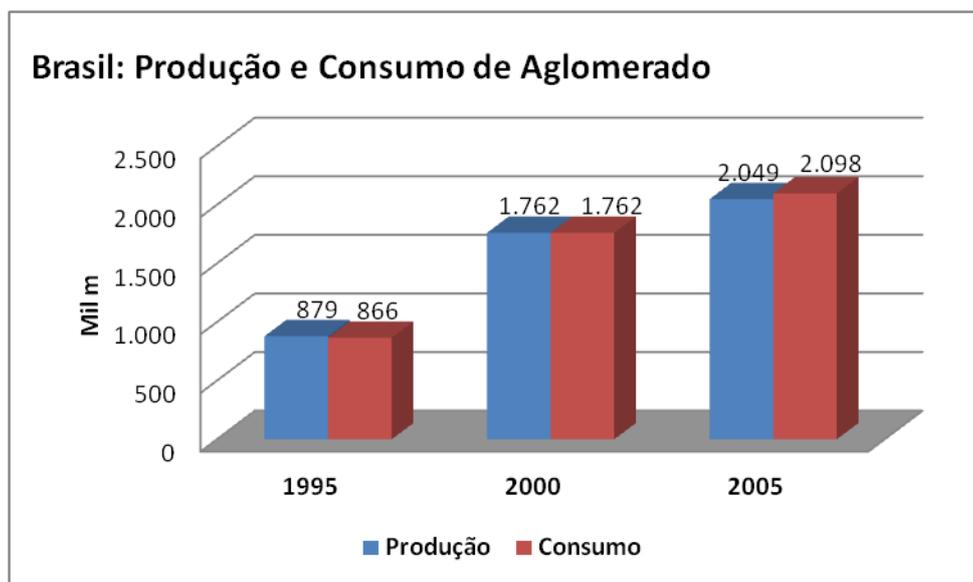


Figura 1: Gráfico da Produção e consumo de Aglomerado no Brasil  
Fonte: Abipa. Retirado de Mattos, Gonçalves e Chagas (2008)

A colagem de madeira permite um melhor aproveitamento das florestas, com um uso mais racional da matéria-prima, desempenhando um importante papel nas indústrias madeireiras. Atualmente, grande parte dos produtos derivados de madeira (70% ou mais) consomem algum tipo de adesivo (MORI *et al.*, 2006 *apud* RENZO, 2008).

## 2.2. ADESIVOS

Os adesivos comerciais mais utilizados na colagem de madeira são, em geral, sintéticos, constituídos de compostos derivados do petróleo e causadores de riscos a saúde humana. Dadas essas características é possível observar que há uma instabilidade de preços e incerteza quanto ao uso futuro de tais adesivos (CARVALHO, 2016).

Nos primeiros relatos da colagem de madeira, utilizavam-se adesivos naturais à base de proteínas de origem animal, vegetal e amido. As principais proteínas animais eram a glutina (à base de: couro, pele e ossos), caseína (à base de leite) e albumina de sangue. Os primeiros adesivos sintéticos termoendurecedores, como o fenol-formaldeído e uréia-formaldeído, surgiram na década de 30 (IWAKIRI, 2003).

Atualmente, quatro resinas sintéticas compõem, aproximadamente, 90% de todas as resinas adesivas em painéis de madeira, são elas: o fenol-formaldeído, o resorcinol-formaldeído, a uréia-formaldeído e a melamina-formaldeído, sendo todas derivadas de combustíveis fósseis. Essas resinas são amplamente utilizadas na indústria madeireira devido a suas propriedades de resistência à umidade e imunidade ao ataque de microorganismos, o que concede maior durabilidade aos produtos colados (KOCH, 1987 *apud* CAMPOS, 2004).

No entanto, quando utilizados em locais fechados, as resinas à base de formaldeído podem liberar vapores de formaldeído e outros compostos orgânicos voláteis, causando degradação da qualidade do ar interior que pode afetar negativamente a saúde e o conforto humano (NORBÄCK, 2009). Tais resinas são ainda consideradas as grandes encarecedoras dos painéis de madeira e não se enquadram na tendência de preservação ambiental (RENZO, 2008).

Segundo o INCA, formaldeído é um agente reconhecidamente cancerígeno em humanos. Nas indústrias de madeira e de papel, o uso do formol em resinas faz com que os operários estejam expostos a tal composto, e assim, sujeitos aos riscos associados ao mesmo.

Devido aos inúmeros empecilhos associados ao seu uso, muitas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de investigar formas de reduzir a utilização dos adesivos sintéticos. Ao contrário dos combustíveis fósseis, o uso de recursos renováveis para adesivos fornece inúmeras vantagens ambientais. No entanto, o uso de adesivos naturais muitas vezes requer a realização de modificações químicas de polímeros naturais usando agentes químicos nocivos

e adição de algumas resinas sintéticas para o desenvolvimento de boas propriedades de ligação. Consequentemente, pesquisas adicionais sobre um adesivo natural seguro e ambientalmente amigável são importantes (UMEMURA *et al.*, 2012; WIDYORINI, 2016).

O interesse por adesivos de madeira a partir de matérias-primas renováveis é observado desde a década de 1940 e intensificou-se no início dos anos 70 com a primeira crise do petróleo. Tal interesse diminuiu quando o custo do petróleo diminuiu, mas, desde o início do século XXI, intensificou-se novamente por várias razões, entre elas a aguda sensibilidade do público em geral para os assuntos relacionados ao meio ambiente e sua proteção (PIZZI, 2006).

Segundo Pezzi (2006), o termo “adesivo de base biológica” ou “adesivo natural” deve ser utilizado em situações muito específicas, onde se refere somente aos materiais naturais, não minerais, que podem ser utilizados da forma como se encontram na natureza ou após passarem por pequenas modificações, de modo que sejam capazes de atingir comportamento e desempenho similares aos observados nas resinas sintéticas. Considerando o sentido mais estreito desta definição, apenas um número limitado de materiais é incluído, destacando-se os taninos, ligninas, óleos vegetais, carboidratos e proteínas. Ao abordar os adesivos naturais estamos tratando de adesivos derivados de materiais naturais, mas que constantemente usam ou exigem novas tecnologias, formulações e métodos.

Com base na tendência pelo desenvolvimento de adesivos naturais, não poluentes e biodegradáveis, neste trabalho três materiais serão utilizados, visando à fabricação de adesivos naturais, sendo eles, o ácido cítrico, o tanino e a lignina.

### 2.3. ÁCIDO CÍTRICO

Ácido cítrico, um ácido tricarbóxico ( $C_6H_8O_7$ ), de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarbóxico, é um ácido orgânico fraco, cuja estrutura pode ser vista na Figura 2. Ele está presente no suco de frutas cítricas, é um metabólito comum de plantas e animais sendo o principal intermediário do metabolismo de carboidratos e é obtido industrialmente por fermentação da sacarose (ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013; SOCCOL *et al.*, 2006).

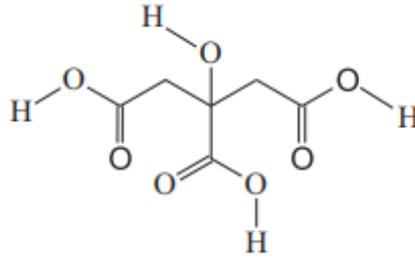


Figura 2: Estrutura do ácido cítrico. Retirada de Widsten (2014), página 999.

O ácido cítrico é amplamente utilizado nas indústrias de alimentos, bebidas e produtos farmacêuticos, como antioxidante, acidulante e no preparo de citratos medicinais, refrigerantes, sais efervescentes e nas confeitarias (ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013; SOCCOL et al., 2006).

Uma nova aplicação do ácido cítrico vem sendo estudada visando a sua utilização como um potencial agente de ligação para compósitos e painéis de partículas e fibras de diversas espécies. Tal interesse se dá pelo fato do referido ácido apresentar três grupos carboxilas, os quais podem se tornar ésteres ao se ligarem aos grupos hidroxilas encontrados na madeira. (WIDYORINI et al. 2016).

Umemura *et al.*, (2012) esclareceram em estudo que a aplicação de ácido cítrico como um adesivo natural é possível. O ácido cítrico foi usado na fabricação de moldes de casca de *Acacia mangium* e os moldes obtidos apresentaram boas propriedades mecânicas. A forma de adesão fornecida pelo ácido cítrico foi por ligação química e pôde ser observada pelos espectros FT-IR com as ligações éster entre os grupos carboxila derivados de ácido cítrico e grupos hidroxila da casca.

Kusumah *et al.* (2016) estudaram o uso do ácido cítrico como um adesivo natural para bagaço de sorgo sacarino na fabricação de painéis de partículas. Neste estudo, foi observado que o teor de umidade de pré-prensagem das partículas pulverizadas e o teor de ácido cítrico têm efeito significativo nas propriedades físicas dos painéis, sendo que o uso de partículas pré-secas e o aumento do teor de ácido cítrico (até 20%) melhoram tais propriedades.

Liao e Umemura (2016) tomaram o bagaço de cana como matéria-prima para produção de painéis de partículas de baixa densidade utilizando ácido cítrico e sacarose como adesivo. Os resultados obtidos mostraram que o aglomerado apresentou boas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional tendo seus principais parâmetros dentro dos padrões aceitáveis da norma JIS A 5908 (“*Japanese Industrial Standards – Particleboards*”).

Nakamura (2018) avaliou as propriedades de painéis produzidos com fibras de cocoda-baía e ácido cítrico como adesivo e observou que a adição de ácido cítrico conferiu ao material maior resistência à deterioração por fungos e alta resistência à umidade. Os painéis fabricados apresentaram boas propriedades físicas e mecânicas tendo sua condição ótima constatada como uma prensagem a 185°C por 10 min., com 18% de ácido cítrico e densidade de 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

Com base em resultados positivos para sua utilização (UMEMURA *et al.*, 2012; WIDYORINI *et al.*, 2016; PEREIRA, 2017), nesse trabalho, o ácido cítrico será utilizado como um substituinte ao formaldeído, a fim de verificar se a sua interação com outras substâncias proporciona a obtenção de painéis de igual qualidade.

## 2.4. LIGNINA

A lignina é uma das substâncias orgânicas poliméricas naturais mais abundantes e importantes da Terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (FENGEL; WEGENER, 1984 *apud* BRUM, 2007).

A expressão lignina é originária do latim *lignum*, que significa madeira. Segundo estudos realizados há 150 anos, a lignina é amorfa, de natureza aromática e complexa, o que a torna interessante científica e economicamente. Alguns pontos relacionados à sua estrutura ainda causam dúvida devido à grande variedade da mesma, pois há diferenças entre espécies e até mesmo dentro da mesma espécie, quando são analisadas diferentes partes da planta (SALIBA, 2001; MORAIS, 1987, 1922).

A lignina é um dos principais constituintes da madeira, junto à celulose e a hemicelulose. A celulose se encontra embutida dentro de uma matriz de hemicelulose e lignina como mostrado na Figura 3 (VICTOR, 2014).

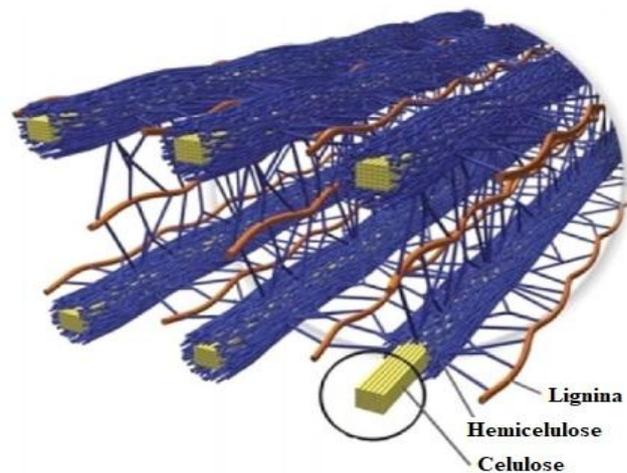


Figura 3: Estrutura dos materiais lignocelulósicos: Celulose rodeada por hemicelulose e lignina. Adaptado de Doherty *et al* (2011).

A lignina tem a função de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais, participando ainda do sistema de transporte interno de água, metabólitos e nutrientes, sendo incorporada como o último componente da parede celular durante o desenvolvimento das células (KONGA, 1988 apud BRUM, 2007).

A lignina é um material macromolecular reticulado baseado na estrutura do monômero fenilpropanoide, que constitui o esqueleto das estruturas manométricas na mesma e se diferem somente no grau de substituição de oxigênio no anel fenílico. A estrutura H (p-hidroxifenila) tem um único grupo hidroxil ou metoxil, a estrutura G (guaiacil) tem dois grupos, e a estrutura S (siringil) tem três (Figura 4) (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

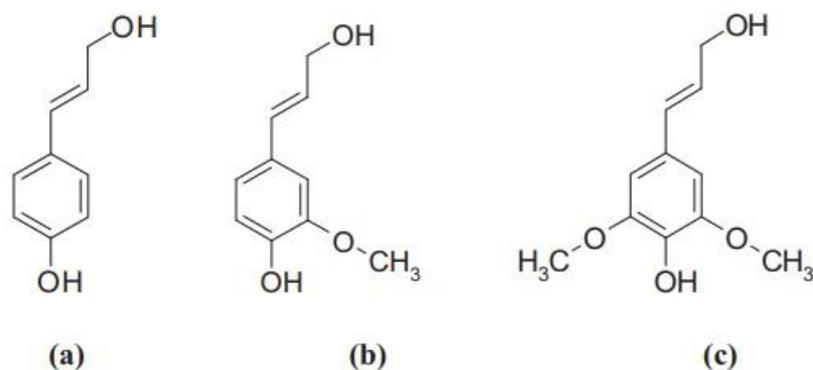


Figura 4: Estruturas primárias da lignina. (a) álcool p-alcoólico (4-hidroxifenilo, H), (b) álcool coniferílico (guaiacil, G), (c) álcool sinapílico (siringil, S). Retirado de Doherty, Mousavioun e Fellows (2011)

A lignina é um subproduto do processo de polpação da madeira gerado em grande quantidade por todo o mundo. Pode ainda ser considerada como um excedente já que as

indústrias não conseguem consumi-la na velocidade em que é gerada e a construção de caldeiras de recuperação exigem alto custo. Dessa forma, uma alternativa seria a sua precipitação para uso em diferentes aplicações visando agregação de valor ao excedente da indústria (DIAS, 2014)

A lignina vem sendo testada/utilizada para diversas aplicações e em especial para os adesivos. Diversos trabalhos vêm sendo realizados utilizando as mais variadas fontes e formas de extração da lignina. Contudo, devido à sua complexidade química e pouca afinidade com o formaldeído, é difícil a produção de cola para madeira utilizando unicamente este material (DIAS, 2014).

Olivares *et al.* (1988) estudaram o uso de lignina de licor negro de *Pinus radiata* para a produção de resinas lignina-fenol-formaldeído. Três técnicas foram realizadas a fim de aumentar a reatividade da lignina: metilolação, desmetilação e separação por ultra-filtração de frações de alto peso molecular. Foram obtidas resinas com propriedades comparáveis com as resinas comerciais de fenol-formaldeído, sendo o melhor resultado relatado para resina com 18,8% de lignina ultra-filtrada, 22,9% de fenol e 58,3% de formaldeído.

El Mansouri, Pizzi e Salvadó (2006) prepararam adesivos de lignina sem formaldeído para painéis de madeira, onde o formaldeído foi substituído pelo glioxal, um aldeído não tóxico e não volátil. Segundo os autores, os resultados obtidos para a resistência dos painéis se enquadram nos padrões internacionais relevantes para painéis de nível externo.

Lei, Pizzi e Dei (2007) também relatam o uso de glioxal como substituto ao formaldeído para a produção de resina à base de lignina. Neste estudo, um extrato natural de tanino poliavonóide vegetal completava a composição da resina, possibilitando eliminação do uso de fenol. Estes adesivos funcionaram bem possibilitando a obtenção de painéis de boa resistência em tempos de prensagem curtos e industrialmente significativos.

Mansouri *et al.* (2010) desenvolveram, pela primeira vez, formulações adesivas nas quais a lignina estava em consideráveis proporções (50% do aglutinante). Os adesivos propostos não utilizavam resinas sintéticas e foram constituídos por tanino, glioxal e hexamina além da lignina de baixo peso molecular. Foram fabricados aglomerados e compensados e ambos mostraram-se aprovados nos padrões internos relevantes para a sua fabricação.

Kouisni *et al.* (2011) estudaram o preparo de resinas fenol formaldeídicas a base de lignina para madeira. Lignina purificada foi usada para substituir 30, 40 e 50% do fenol presente na formulação de resinas lignina-fenol-formaldeído. Demonstrou-se que a lignina Kraft pode substituir até 30% do fenol nas resinas usadas para o preparo de compensado sem qualquer alteração importante na resistência ao cisalhamento do mesmo.

Naser *et al.* (2013) mostraram que é possível utilizar lignina organossolve (OLS) como uma alternativa aos adesivos sintéticos. Os melhores resultados foram obtidos na fabricação de painéis de fibra de média densidade (MDF) a partir de uma solução de 10% de OSL concentrada. As placas de MDF apresentaram ótimas propriedades de resistência mecânica, colagem interna e módulo de ruptura.

Neste trabalho, serão produzidas resinas de ácido cítrico/lignina com lignina obtida pelo método Kraft (LK) e por catálise heterogênea com catalisador de níquel (LC).

## 2.5. TANINO

Segundo Carvalho (2016) a definição mais difundida e aceita foi relatada por Bate-Smith e Swain (1962) que denominam os taninos vegetais como “compostos fenólicos solúveis em água, tendo peso molecular entre 500 e 3.000 e que, ao lado das reações fenólicas usuais, têm a propriedade de precipitar alcalóides, gelatinas e outras proteínas”.

Jorge *et al.* (2001) acrescenta que a principal característica dos taninos é a sua capacidade de complexarem e precipitarem proteínas, o que se constitui como a sua propriedade essencial. Eles usualmente são divididos em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados (Figura 9). Os primeiros geralmente estão presentes em pequenas quantidades nos tecidos vegetais. Já os taninos condensados são mais comuns e estão amplamente distribuídos na natureza. Por esta razão, estes são consideravelmente mais importantes do ponto de vista comercial.

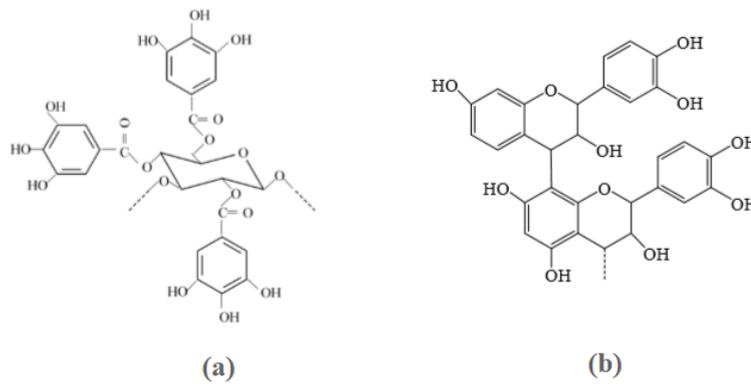


Figura 5: Representação de parte da estrutura química de taninos. a) Hidrolisáveis e b) Condensados. Adaptada de Ramires (2010), página 45.

Segundo Pires *et al.* (2017), os taninos estão presentes na maioria das espécies vegetais, podem variar entre indivíduos, espécies, órgão coletado, época de coleta, idade e ainda, do local da coleta. Eles comumente são extraídos das cascas e/ou do cerne da árvore, onde são encontrados em maiores teores.

Os taninos são uma alternativa possível aos compostos fenólicos derivados do petróleo, devido à grande quantidade de anéis fenólicos presentes na sua estrutura (RAMIRES, 2010).

As pesquisas sobre resinas de tanino foram iniciadas ainda na década de 1950 em países como Austrália, Indonésia, Índia, Estados Unidos e Venezuela. Contudo, foi após a crise do petróleo quando houve um interesse maior pelo desenvolvimento de resinas, partindo de fontes naturais como o tanino (RENZO, 2008).

Vários investigadores como A. Pizzi e Zhao, responsáveis por muitos trabalhos nesta área, demonstraram que os taninos condensados podem ser utilizados com êxito como substitutos de fenol na produção de colas para madeira (CARDOSO *et al.*, 2015).

Lei, Pizzi e Du (2007) obtiveram painéis de madeira com boa resistência em tempos de prensagem curtos e industrialmente significantes ao propor o uso de adesivos formulados com um extrato natural de tanino poliavonóide vegetal, lignina e glicoxal.

Carneiro *et al.* (2009) investigaram o efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* nas propriedades de adesivos para juntas coladas e concluíram que este é um efeito positivo, por meio do qual, é possível reduzir a viscosidade dos adesivos e aumentar a resistência ao cisalhamento na linha de cola. Os melhores resultados foram verificados com

taninos hidrolisados a pH 3 e tempo de reação de 30 minutos, para o qual se obteve também um baixo percentual de falha na madeira.

Mansouri *et al.* (2010) utilizaram tanino na formulação de um adesivo ecológico e não tóxico, com a grande vantagem da não emissão de gases orgânicos tóxicos. A formulação constituía de lignina organossolúvel de palha de trigo, taninos e glioxal apresentando 95,5% dos seus constituintes naturais e foi capaz de atender às exigências quanto à resistência e emissão de formaldeído.

Zhao e Umemura (2014) demonstraram que uma mistura de tanino e sacarose pode ser usada como um adesivo natural para aglomerado. Foram encontrados valores ótimos para a proporção tanino/sacarose de 25/75 e teor de resina entre 30% e 40% em peso, para os quais as propriedades mecânicas dos aglomerados foram superiores aos requisitos da norma JIS A 5908 tipo 18 (2003).

Dando continuidade a este estudo, Zhao e Umemura (2015) investigaram os efeitos da temperatura de prensagem a quente e do tempo de prensagem à quente em um adesivo composto por tanino e sacarose para painéis de partículas. As melhores condições foram relatadas como uma temperatura de 220 °C e tempo de 10 minutos quando as propriedades físicas do aglomerado colado satisfazem o requisito da norma JIS A 5908 tipo 18 (2003).

Zhao, Umemura e Kanayama (2015) investigaram os efeitos da adição de ácido cítrico sobre as propriedades de cura dos adesivos tanino-sacarose e as propriedades físicas do aglomerado formado utilizando estes adesivos. Foi possível mostrar que a adição de ácido cítrico promoveu uma diminuição da temperatura ótima de prensagem de 220 para 200 °C uma vez que a reação entre o tanino e a sacarose ocorreu a uma temperatura mais baixa. Houve um aprimoramento das propriedades mecânicas e da resistência à água dos painéis e aqueles colados com 20,0 e 33,3% de adesivos de ácido cítrico satisfizeram os requisitos físicos do tipo 18 da JIS A 5908.

Neste trabalho será avaliado o uso de mistura tanino-ácido cítrico como adesivo para painéis de média densidade.

## 2.6. POLÍMEROS E A REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

### 2.6.1. Polímeros

Nos últimos anos, tem-se intensificado na sociedade a utilização de materiais poliméricos como matéria-prima na produção dos mais diversos objetos. Os polímeros estão presentes em quase a totalidade dos utensílios de uso cotidiano, como garrafas de refrigerantes, hastes de cotonetes, sacos de supermercados, tubos de PVC, estofamento, dentaduras, revestimentos de painéis e de latas de conserva, mamadeiras, tintas para paredes, próteses, escovas de dente, para-choques e painéis de veículos, tapetes, cobertores, pneus ou suportes para componentes eletrônicos (PERES, 2014).

A palavra *polímero* (“poly” + “mer”, muitas partes) origina-se do grego e foi criada para designar compostos de pesos moleculares múltiplos em contraposição ao termo *isômero* (“isomer”), empregado para compostos de mesmo peso molecular, porém de estruturas diferentes. Assim, *polímeros* (“polymers”) são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares. Eles possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas *meros* (“mers”) (MANO; MENDES, 1999).

McMurry (2014) destaca o largo uso de polímeros biológicos pela natureza. A celulose, por exemplo, é um polímero construído por unidades repetitivas de açúcar, as proteínas são polímeros formados por unidades repetitivas de aminoácidos e os ácidos nucleicos são polímeros compostos de monômeros de unidades repetitivas de nucleotídeos.

Segundo Ramos (2007), os polímeros podem ser distribuídos segundo a sua origem em dois grandes grupos: naturais e sintéticos. Os polímeros naturais foram os padrões em que se basearam os pesquisadores para a busca de similares sintéticos, no decorrer do extraordinário desenvolvimento da Química de Polímeros após a II Guerra Mundial, no início da década de 50.

McMurry (2014) acrescenta que, embora os polímeros sintéticos sejam mais simples que os biopolímeros, há uma imensa diversidade de estruturas e propriedades de polímeros sintéticos, dependendo da natureza dos monômeros e das condições de reação usadas para a polimerização.

### 2.6.2. Tipos de Reação de Polimerização

Os polímeros são sintetizados a partir de moléculas simples por um processo químico de polimerização que pode ser definido como um processo que resulta na formação de macromoléculas (polímeros), mediante a combinação de moléculas menores, os monômeros (RAMOS, 2007).

Peres (2014) destaca o surgimento, na evolução na ciência de polímeros, de duas formas de classificações dos métodos de polimerização: segundo o tipo de reação de polimerização (W. H. Carothers) e pelo mecanismo de reação de polimerização (J. P. Flory). A primeira classifica os polímeros em *polímeros de adição* e *polímero de condensação*. A outra divide os polímeros obtidos via *polimerização em etapas (ou policondensação)* e via *polimerização em (crescimento de) cadeia (ou poliadição)*. Os termos condensação e etapa são usados, normalmente, como sinônimos, assim como, os termos adição e crescimento de cadeia.

Segundo o tipo de reação de polimerização, polímeros de condensação são aqueles formados a partir de monômeros polifuncionais, por meio de várias reações químicas, com a eliminação de algumas moléculas pequenas. Em resumo, um polímero é classificado como um polímero de condensação se sua síntese envolve eliminação de moléculas pequenas, ou o polímero contém grupos funcionais como parte da cadeia polimérica. Os polímeros de adição diferenciam-se por não ocorrer perda de massa na forma de compostos de baixa massa molecular durante a formação (PERES, 2014).

Segundo Fernandes (2016), na polimerização em etapas, os monômeros percussores da reação possuem grupos funcionais que reagem para formar cadeias poliméricas. Na polimerização em cadeias ocorrem reações sucessivas entre os grupos funcionais das cadeias geradas ou dos monômeros.

Drummond (2008) afirma que para que uma reação de polimerização ocorra, é necessário que o monômero possua funcionalidade pelo menos igual a 2, ou seja, uma molécula de baixo peso molecular deve possuir no mínimo dois sítios suscetíveis para permitir o crescimento da cadeia.

As moléculas do polímero podem ser estruturadas de três formas: linear, ramificado e reticulado. Quando as ligações entre as moléculas de monômero apresentam uma forma contínua, interligados pela extremidade, o polímero é denominado linear. Já os polímeros

ramificados são aqueles que, além de estarem ligados entre si de forma contínua, possuem interligações em pontos centrais da macromolécula. Por fim, quando uma molécula de polímero se liga com outra em pontos diferentes da extremidade, caracteriza-se o polímero reticulado, com a presença de ligações cruzadas. Quanto maior for o grau de ramificação, menor a cristalinidade e menor a coesão intermolecular dos polímeros (IMMICH, 2009).

Para Fernandes (2016) quando o monômero é bifuncional, a cadeia polimérica resultante é linear. Já quando o monômero apresenta mais de dois grupos funcionais reativos, a cadeia polimérica pode ter uma estrutura ramificada ou reticulada devido à maior probabilidade reativa entre as cadeias.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES

Neste trabalho, foram utilizadas amostras de madeira de *Eucalyptus* sp., cedida pelo Setor de Produtos do Laboratório de Produtos Florestais – LPF, do Serviço Florestal Brasileiro – SFB, na forma de partículas já trituradas na dimensão de 40 mesh.

Para os testes de solubilidade, utilizou-se água destilada, acetona, grau P.A. da marca Dinâmica e pureza 99,5 %, etanol de marca e pureza semelhantes, diclorometano, grau P.A. da marca Synth e pureza 99,5% e hexano da marca Synth e pureza 98,5%.

Na extração da lignina foram utilizados: hidróxido de sódio (NaOH) em micropérolas, com pureza de 99 % fornecido pela Vetec; acetona, grau P.A, fornecida pela Neon; ácido clorídrico 37 % (HCl), com pureza P.A., fornecido pela Fluka; e água destilada.

No preparo das resinas foram utilizados ácido clorídrico da marca Pryme Foods, na forma de cristais incolores; resina de tanino (PHENOTAN AG), doada pela Tanac SA, na forma de pó; água de torneira; acetona, grau P.A.; (todos cedidos pelo LPF); lignina Kraft e lignina obtida por catálise heterogênea com catalisador de níquel, aqui denominada LC, cedida pelo professor Paulo Suarez do Instituto de Química da UnB cuja metodologia para obtenção não pode ser revelada uma vez que se encontra em processo de estudo.

#### 3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Antes de dar início à fabricação dos painéis, realizou-se análise termogravimétrica com uma amostra do eucalipto utilizado para a fabricação dos painéis em um equipamento termogravimétrico da marca Shimadzu e modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, de 25 °C a 800 °C, utilizando um fluxo de nitrogênio de 30 mL.min<sup>-1</sup>, na Central analítica do Instituto de química da UnB, com o intuito de verificar a faixa de temperatura, na qual o eucalipto utilizado não apresentava degradação de seus biopolímeros (hemicelulose, celulose e lignina). A mesma análise foi realizada com a lignina extraída, visando sua caracterização.

### 3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro da marca Varian modelo 640, na Central analítica do IQ - UnB. Foram analisadas partículas de eucalipto *in natura*, após a prensagem, da lignina extraída, tanino, ácido cítrico e dos pré-polímeros de lignina Kraft-ácido cítrico e tanino-ácido cítrico para verificação das suas propriedades químicas e possíveis ligações formadas.

As análises seguiram a técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr). As amostras previamente secas em estufa e trituradas quando necessário foram homogeneizadas com KBr em almofariz de quartzo. Em seguida, moldadas manualmente em forma de pastilhas com a ajuda de uma prensa hidráulica.

### 3.4. TESTE DE SOLUBILIDADE

A solubilidade das ligninas a serem utilizadas foi determinada. Foram utilizados tubos de ensaio devidamente identificados aos quais foi adicionado aproximadamente 0,1 g do material a ser analisado, 5 mL de solvente e então realizada agitação manual. Para o caso da lignina obtida por catálise heterogênea foi necessário espalhá-la nas paredes do tubo de ensaio (Figura 6) uma vez que se tratava de uma espécie de óleo e a quantidade era bem limitada.



Figura 6: Lignina obtida por catálise heterogênea espalhada nas paredes dos tubos de ensaio para teste de solubilidade. Foto da autora

A solubilidade das ligninas foi testada para diferentes polaridades de solvente utilizando-se para os testes: água, acetona, etanol, diclorometano e hexano.

### 3.5. PREPARO DOS ADESIVOS

Segundo Iwakiri (2005), citado por Pereira (2017), costuma-se utilizar um teor de resina, em aglomerados, de cerca de 6% a 12% com base no peso seco. Por esta se tratar de uma pesquisa qualitativa, utilizou-se um valor maior de teor de resina que variou de 13 a 36% de sólidos resinosos, com o intuito de garantir a adesividade.

#### 3.5.1. Extração da lignina

A lignina foi extraída pelo método Kraft modificado, utilizando NaOH 15 % na proporção de 5 mL/1 g de madeira moída. A solução foi autoclavada durante uma hora a 120 °C/1atm. Após o cozimento, a solução foi filtrada e lavada com água quente. O filtrado, rico em lignina, foi tratado com uma solução de HCl 10%, até que atingisse pH ácido para a precipitação de lignina. A lignina foi separada da solução em centrífuga refrigerada, teve o sobrenadante removido e foi então seca em estufa a 50 °C, segundo metodologia citada por Victor (2014).

#### 3.5.2. Síntese de pré-polímeros

Para garantir reações efetivas entre o tanino-ácido cítrico e lignina-ácido cítrico foram realizados testes reacionais simulando as condições utilizadas na manufatura dos painéis. Esta etapa visa o preparo de um pré-polímero para verificar uma possível melhora no seu potencial adesivo.

Para isso, utilizou-se um balão de fundo redondo com capacidade de 50 mL, equipado com condensador acoplado com água corrente, sob banho de areia (Figura 7). Para as formulações iniciais, foi respeitada a proporção de 1 mL de solvente para cada 1 g de material sólido (ácido cítrico, tanino e lignina).

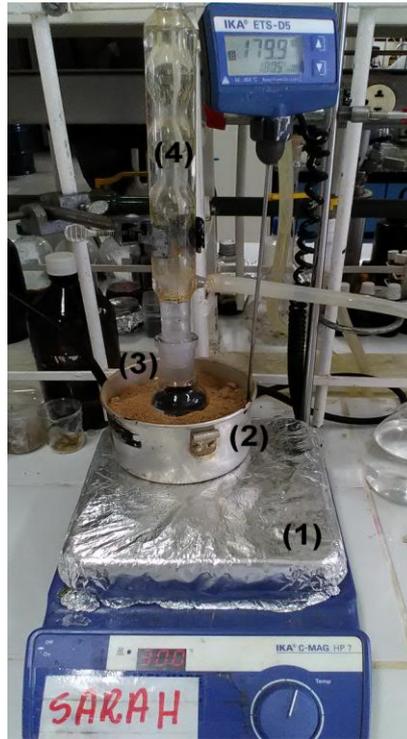


Figura 7: Sistema reacional utilizado para as reações de polimerização. Onde: (1) chapa aquecedora, (2) banho de areia, (3) balão de fundo redondo de 50 mL, (4) condensador. Foto da autora

A chapa aquecedora foi ligada e a temperatura no banho de areia acompanhada utilizando-se um termostato no seu interior. No momento em que a temperatura do banho de areia atingiu  $180^{\circ}$ , o balão de fundo redondo, contendo a mistura dos reagentes sólidos e solvente, foi acomodado, conectado ao condensador e permaneceu no banho de areia por 10 min a temperatura aproximadamente constante de  $180^{\circ}\text{C}$ . Transcorrido este período, o balão foi suspenso para resfriamento à temperatura ambiente. Após cerca de 20 min. resfriando, observaram-se as características da mistura formada.

Algumas das formulações formaram produto de fundo, enquanto outras tiveram o conteúdo sólido totalmente solubilizado formando uma solução homogênea. O balão reacional foi vertido em um béquer para retirada da solução líquida formada e o pré-polímero, aqui definido como a parte sólida resultante de cada reação, foi transferido para um frasco previamente identificado.

Uma pequena quantidade das amostras da fase sólida de AC:T e AC:LK foi seca em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ , utilizando placas de vidro, para obtenção de um pó passível a ser analisado por FTIR. Após a secagem completa do material este foi raspado da placa e macerado com gral e pistilo até obtenção de pó fino e homogêneo. Realizou-se então análises FTIR do pó a fim de verificar se os mesmos se mostravam promissores à formação de resinas. Com base

nos melhores resultados, foi feita a escolha dos materiais que constituiriam o pré-polímero a ser testado nos painéis de MDP.

A síntese do pré-polímero definitivo envolveu o uso de tanino, ácido cítrico e acetona como solvente. Os materiais foram colocados em um balão de fundo redondo com capacidade de 250 mL, tendo em vista o grande volume de material necessário, e a reação seguiu o mesmo esquema supracitado para o preparo das resinas de teste (180 °C por 10 minutos). A secagem se deu em duas etapas, onde inicialmente foi realizada a eliminação de grande parte do solvente utilizando-se uma chapa aquecedora a aproximadamente 70 °C e secagem finalizada em estufa a 105 °C.

### **3.5.3. Preparo das resinas**

As resinas a serem aplicadas nas partículas de eucalipto foram preparadas seguindo a mesma metodologia. Inicialmente adicionou-se água na quantidade específica à massa necessária do substituto do fenol (tanino ou lignina) e a solução formada foi misturada utilizando-se um bastão de vidro e sob auxílio de um banho-maria a aproximadamente 50 °C, até completa solubilização. Em seguida, ainda sobre agitação e no banho-maria, adicionou-se a massa necessária de ácido cítrico para que se atingisse o teor de sólidos resinosos esperado.

Os cálculos da massa de resina necessária para a fabricação dos painéis em cada um dos teores de sólidos e dimensões encontram-se no Apêndice 1.

Em geral, foram preparadas resinas com 18% de sólidos resinosos ou o dobro deste valor. A limitação de material, para o caso das resinas contendo lignina obtida por catálise (LC), fez com que fosse necessário o preparo de resina de teor inferior, sendo de aproximadamente 13% (9% de ácido cítrico + 4% da lignina obtida por catálise heterogênea), uma vez que, foram utilizados pouco mais de 16 g de lignina LC, porém houve perda do material pela solubilização incompleta do mesmo ao solvente utilizado. Já para a lignina Kraft (LK) a resina preparada continha 30% de sólidos resinosos (15% de ácido cítrico e 15% de LK). A tabela 1 sintetiza a composição das resinas preparadas.

**TABELA 1:** Resinas Preparadas

Reagentes	Massa de Resina (g)	Solvente (g)
AC:T	29 AC + 29 T	29 Água
AC:T	38,7 AC + 19,3 T	29 Água
AC:LK	25 AC + 25 LK	25 Água
AC:LC	14,5 AC + 16 LC	29 Acetona
AC:PP	14,5 AC + 14,5 PP	29 Água
AC:T	47,5 AC + 47,5 T	95 Água

AC: Ácido cítrico; T: Tanino; LK: Lignina Kraft; LC: Lignina catálise heterogênea; PP: Pré-polímero

### 3.6. PREPARAÇÃO DOS PAINÉIS

As etapas de fabricação dos painéis, envolvendo o seu preparo e prensagem, foram realizadas no Setor de Produtos do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB), em Brasília-DF.

Inicialmente, a massa necessária de eucalipto para a fabricação de dois painéis com dimensões de 26 x 28 cm foi pesada e colocada em um misturador (Figura 8) e a resina em um recipiente plástico acoplado a uma pistola de ar pulverizadora. Com a pistola encaixada em uma pequena abertura no misturador, realizou-se a aspersão do adesivo na biomassa. A mistura de partículas e resina foi retirada do misturador e distribuída em bandeja de alumínio. Realizou-se então a pesagem da massa total do colchão que cada um dos painéis deveria ter, conforme Apêndice 2, para a divisão do material em duas bandejas. As bandejas foram levadas a uma estufa com circulação de ar, da marca Marconi e modelo MA 035, por aproximadamente 5 horas a 75 °C, conforme adaptação à bibliografia de Zhao *et al.* (2014).



Figura 8: Misturador de partículas e adesivo visto de frente e de cima. Foto da autora.

Para a confecção dos painéis com dimensão de 15 x 15 cm a etapa de mistura dos adesivos nas partículas precisou ser adaptada. Foi utilizado um balde de plástico no lugar do misturador, considerando-se a pouca quantidade de material a ser misturado. As demais etapas de pulverização da resina, distribuição do material em bandejas de alumínio e secagem em estufas não sofreram alterações.

A secagem dos adesivos se fez necessária para remoção da água utilizada no preparo das resinas até percentuais inferiores a 5% de umidade de modo que não houvesse interferência da mesma na reação de polimerização já comprovada por Kusumah et al., (2016) que demonstrou que o uso de partículas pré-secas melhora as propriedades dos painéis. O excesso de água poderia causar a hidrólise das cadeias esterificadas e/ou aumentar o tempo de prensagem além de deslocar o equilíbrio da reação na direção dos reagentes.

Para atestar se a umidade da mistura partícula-adesivo era inferior a 5%, utilizou-se uma balança determinadora de umidade da marca Bel Engineering (Figura 9). As medidas foram realizadas em duplicata e consistiram em colocar uma pequena quantidade do material no prato da balança, programá-la conforme procedimento operacional padrão e obter o resultado no visor após 15 minutos de aquecimento.



Figura 9: Balança determinadora de umidade. Foto da autora

Os primeiros colchões foram formados utilizando-se uma caixa de madeira sem fundo, com dimensões internas de 15 cm x 15 cm, sobre uma chapa de alumínio previamente untada

com óleo para compressores (super Fox Lub 150). A mistura das partículas e adesivos, com umidade inferior a 5%, foi espalhada manualmente dentro da caixa e colocou-se então uma tampa sobre as partículas, realizando-se pressão manual para que se atingisse um formato quadrangular. A caixa vazada foi retirada cuidadosamente enquanto se permanecia exercendo pressão com a tampa da caixa, de modo que o formato se mantivesse. Os colchões formados tinham altura aproximada de 3,5 cm.

Completando o preparo dos colchões para a prensagem, foram colocadas duas barras de ferro, de altura 1 cm, a cerca de 1,5 cm das laterais do colchão, considerando que o mesmo sofre uma pequena expansão no processo de prensagem, para controlar a espessura final do painel em 1,0 cm e evitar uma possível interferência na sua densidade. Por fim foi colocado sobre o colchão outra chapa de alumínio, previamente untada com óleo. As principais etapas para a montagem do colchão podem ser vistas na Figura 10.

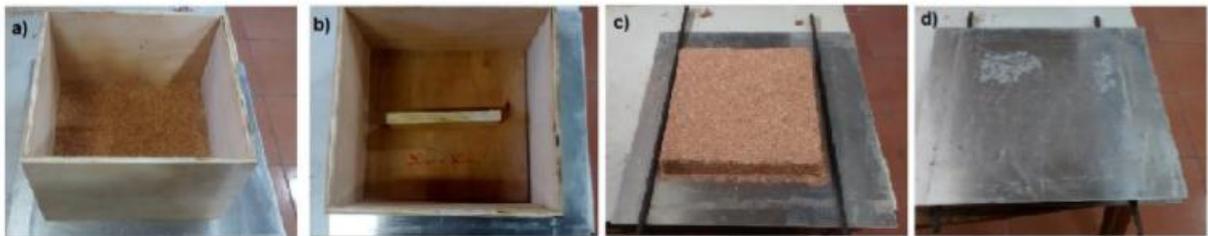


Figura 10: Etapas para montagem de colchão. a) Distribuição manual de partículas dentro do molde sobre uma chapa de alumínio untada; b) pré-prensagem manual com uma tampa; c) colchão de partícula e d) deposição de outra chapa de alumínio untada sobre o colchão. Fonte: Pereira, 2017.

### 3.7. PRENSAGEM DOS PAINÉIS

Uma prensa hidráulica da marca Wabash (Figura 11) foi pré-aquecida e a temperatura entre os pratos foi sendo monitorada utilizando-se um cabo termopar entre os mesmos. O aquecimento se deu até que a temperatura entre os pratos passasse em aproximadamente 5° C o valor desejado para a prensagem, considerando a queda de temperatura que acontece ao incluir o colchão entre os pratos. Foram realizadas prensagens a temperatura de 180 °C e 200 °C.

Ao se atingir a temperatura desejada ente os pratos, os colchões foram então levados à prensa e acomodados entre os mesmos. Foi aplicada a pressão necessária para que os pratos superiores de prensa pressionassem os espaçadores de metal com pressão suficiente para mantê-los presos, mas sem danificar os pratos. Acompanhou-se a elevação da temperatura ao

longo da prensagem, utilizando-se dois cabos termopares do tipo “T”, conectados a um multímetro, sendo um colocado no centro do colchão e o outro entre os pratos fora do colchão. A evolução da temperatura no centro do colchão pode ser vista no Apêndice 5. Os painéis foram retirados da prensa depois de transcorridos 10 min da prensagem. Para a confecção do primeiro painel de dimensões 26 x 28, foi necessário manter a prensagem por mais 4 minutos até que a temperatura no centro do colchão atingisse 180 °C.



Figura 11: Prensa utilizada para prensagem a quente dos painéis. Foto da autora

Concluída a prensagem, os painéis foram resfriados em condições ambientes, descolados das chapas, identificados e conduzidos à sala de climatização do LPF, sob  $(20 \pm 3)$  °C de temperatura e  $(65 \pm 1)$  % de umidade relativa do ar conforme padrão estabelecido pela NBR 14810-2 (ABNT de Junho de 2013) para testes de painéis de partículas de média densidade a fim de que adquirissem uma umidade de equilíbrio média.

### 3.8. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS

Após aguardadas 48 h, para que a cura dos adesivos fosse completada, realizou-se corte dos corpos de prova para ensaios de: Resistência à tração perpendicular (TP), Densidade aparente ( $\rho$ ), Absorção de água (AA) e Inchamento em espessura (IE) após 24h.

Os corpos de prova foram obtidos utilizando-se uma serra circular esquadrejadeira na marcenaria do LPF, segundo adaptação às especificações da NBR 14810-2 (ABNT de Junho de 2013), considerando a limitação do material e o seu maior aproveitamento. Inicialmente foi realizado o corte das bordas, excluindo 1 cm das extremidades de cada painel e então foi realizado o corte de corpos de prova de 4 cm x 4 cm (comprimento x largura).

Foram utilizados corpos de prova com as seguintes dimensões para cada teste:

- Densidade aparente: todos os corpos de prova retirados;

- Tração perpendicular: 4 corpos de prova de 4 cm x 4 cm;
- Absorção de água e inchamento em espessura após 24 h: 5 corpos de prova de 4 cm x 4 cm.

Após a confecção dos corpos de prova, os mesmos foram levados novamente para a sala de climatização onde permaneceram por mais 3 dias até a realização dos ensaios.

### 3.9. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS

#### 3.9.1 Propriedades físicas

Os ensaios físicos foram realizados no Setor de produtos do LPF e seguiram metodologia recomendada pela NBR 14810-2 – Painéis de partículas de média densidade – Parte 2, a saber, Requisitos e métodos de ensaio nos seus ANEXOS G e L para os testes de densidade aparente e absorção de água e inchamento após 24h, respectivamente.

A densidade aparente foi mensurada com paquímetro digital da marca *Mitutoyo Absolute*, modelo CD-8 CX-B, precisão de 0,01 mm e balança digital com precisão de 0,1g. Com o paquímetro, foram obtidos dados de largura e comprimento de todos os corpos de prova, a espessura obtida com um relógio comparador, de marca *Mitutoyo Absolute AOS Digimatic* e na balança obtida a sua massa.

A densidade de cada corpo de prova pode então ser medida através da seguinte equação:

$$\rho = \frac{M}{V}$$

(Equação 1)

Os ensaios de absorção de água (AA) e inchamento em espessura (IE) foram conduzidos através da imersão dos corpos de prova em água a aproximadamente 25°C, contida em dissecador de vidro, com o auxílio de um suporte de porcelana para garantir total imersão. Após a imersão por 2h e depois 24 horas a umidade excessiva foi retirada com papel toalha e mensuraram-se as espessuras e massas, para cálculo do IE a AA;

$$IE = \frac{E_f - E_i}{E_i} * 100$$

(Equação 2)

Onde:

IE = inchamento em espessura, %;

$E_f$  = espessura final após imersão em água, mm;

$E_i$  = espessura inicial, mm.

$$AA = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100$$

(Equação 3)

AA = absorção de água, %;

$M_f$  = massa final após imersão em água, g;

$M_i$  = massa inicial, g.

### 3.9.2 Propriedades mecânicas

Foi realizado teste de resistência à tração perpendicular (ligação interna) a fim de medir o grau de adesão entre as partículas nas amostras seguindo-se a norma NBR 14810-2. Para isso, foram inicialmente medidos comprimento e largura dos corpos de prova para posterior cálculo da sua área superficial. Em seguida, os corpos de prova foram colados a superfícies de blocos de madeira em posições alternadas utilizando-se cola Premium Wood Glue, da marca Titebond II, formando assim o conjunto bloco de tração – corpo de prova – bloco de tração, por meio da aplicação de pressão moderada, conforme ilustra a Figura 12.

Quatro dias após a colagem, realizou-se o ensaio de tração em uma máquina universal de ensaio onde a máquina exerceu força de tração sob os blocos de ensaio, empurrando-os em sentidos opostos. Por meio deste ensaio foram obtidos dados da carga na ruptura para cada material testado.

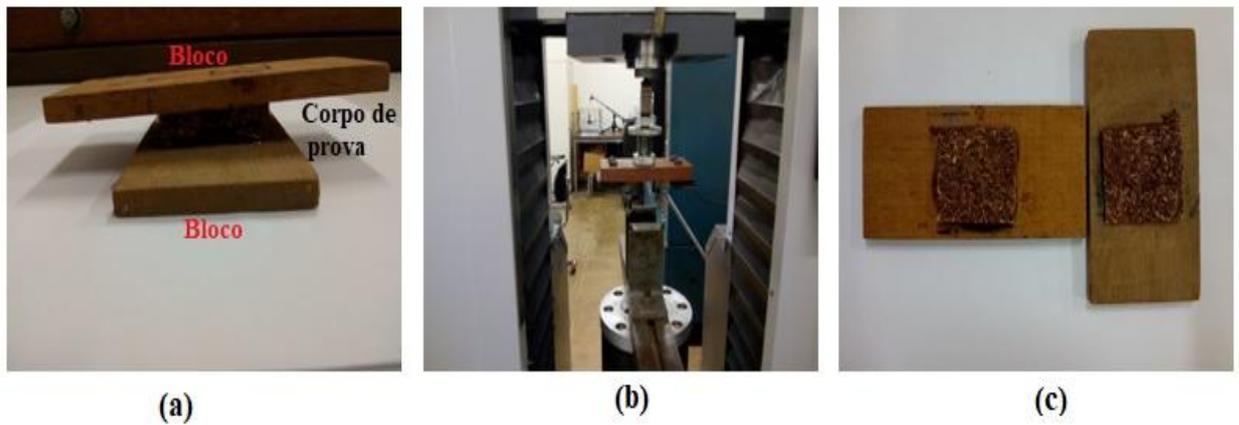


Figura 12: Ensaio de Tração Perpendicular. (a) Corpos de prova colado (b) maquina utilizada (c) corpo de prova após ensaio. Fotos da autora.

Para determinação da Resistência à TP, foi utilizada a seguinte equação conforme estabelecido na NBR 14810-2.

$$TP = \frac{P}{S}$$

(Equação 4)

Onde:

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

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

S = área da superfície do corpo de prova, (cm<sup>2</sup>).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE EUCALIPTO *IN NATURA*

Na caracterização por Espectroscopia no Infravermelho, é possível descrever e confirmar a presença de grupos característicos de uma determinada molécula por meio de uma caracterização qualitativa dos picos, por comparação com dados tabelados (VICTOR, 2014). Na Figura 13 se encontra o espectro de uma amostra do eucalipto utilizado para a confecção dos painéis sem nenhum tratamento e/ou prensagem.

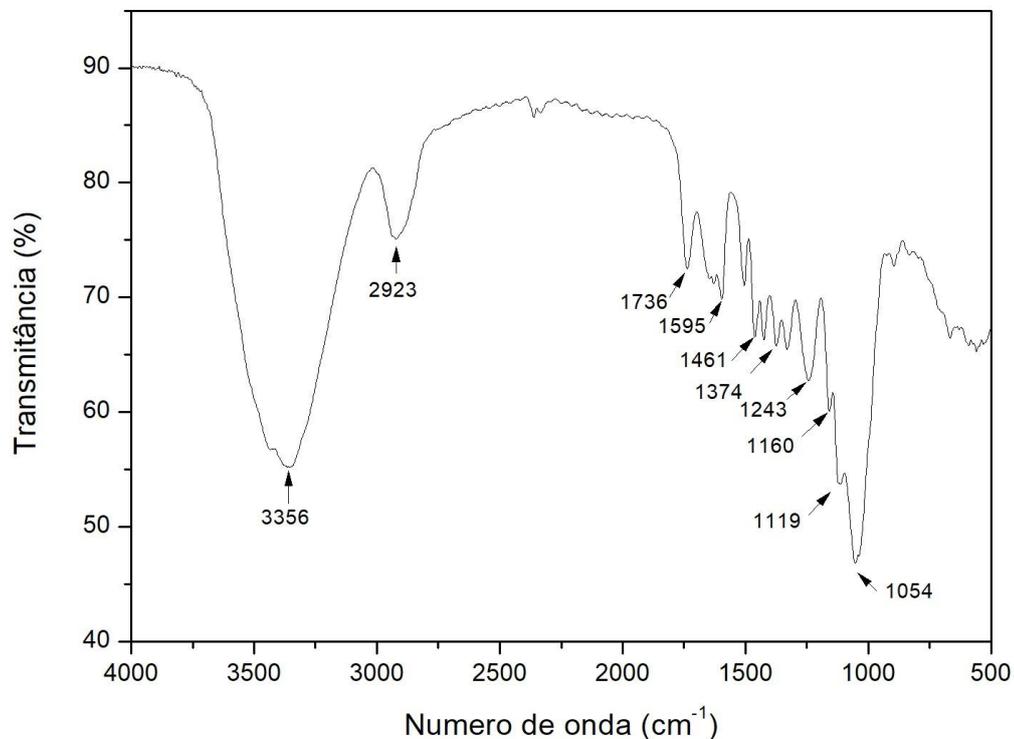


Figura 13: Espectro na região do infravermelho do eucalipto *in natura*

As bandas observadas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença dos grupos hidroxilas da biomassa. Outra banda por volta de  $2923\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos  $\text{CH}_2$  (CASTRO, 2003).

Na região entre  $1730 - 1740\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda correspondente a estiramento axial de grupos carboxílicos da estrutura da lignina. A banda intensa com pico em  $1054\text{ cm}^{-1}$  se deve aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemicelulose e lignina ou C-O-C da celulose e hemicelulose (BRUM, 2007).

Entre  $1320$  e  $1330\text{ cm}^{-1}$  os sinais presentes se referem a vibrações do anel guaiacil-siringílico e as bandas entre  $1250$  e  $1270\text{ cm}^{-1}$  referem-se às vibrações de anéis guaiacílicos (ABREU E OERTEL, 1999).

Dando continuidade à caracterização, realizou-se análise TG/DTG do eucalipto *in natura* e o gráfico obtido se encontra na Figura 14.

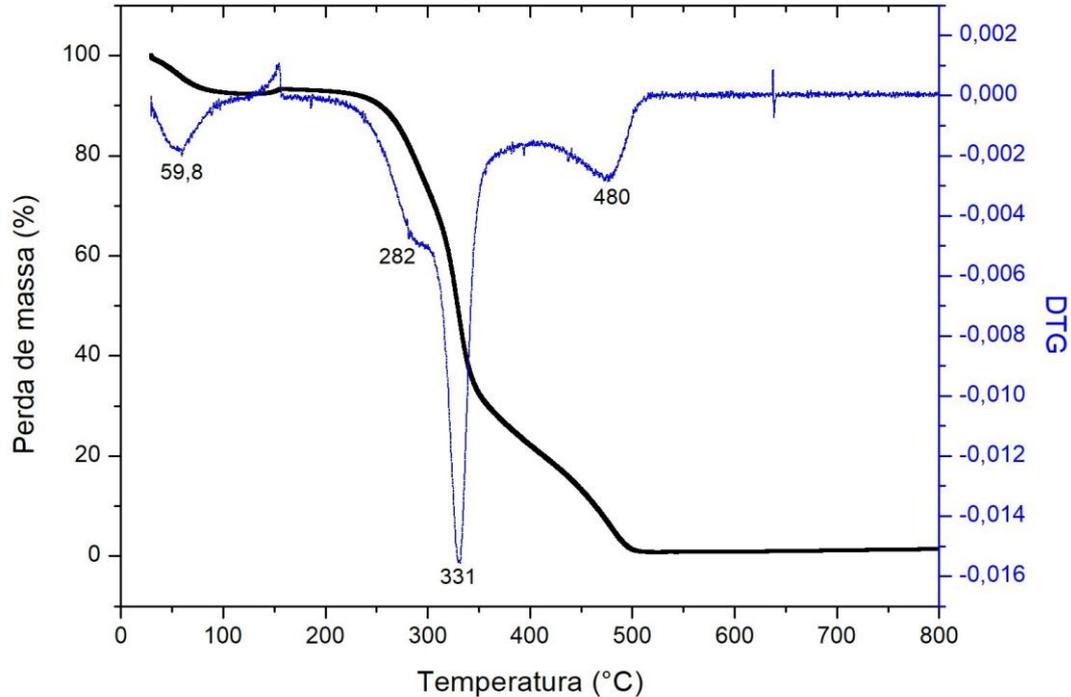


Figura 14: Curva de TG e DTG do eucalipto

As curvas demonstraram quatro faixas de degradação térmica onde a primeira ( $\sim 29\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é atribuída à perda de água. O segundo decaimento ocorre em torno de  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  e é atribuída a degradação principalmente da hemicelulose e parte da celulose. O terceiro é o decaimento mais significativo e corresponde à degradação da celulose e possivelmente ao início da degradação da lignina. Por último, o decaimento em  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ , atribuído principalmente à lignina.

A faixa de temperatura entre aproximadamente  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  apresenta a menor perda de massa e por isso é considerada a zona de estabilidade térmica do eucalipto. Dessa forma, é possível concluir que esta é a faixa ideal para prensagem da biomassa e as temperaturas previamente escolhidas para confecção dos painéis de MDP como sendo  $180$  e  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  podem ser mantidas por se enquadrarem na faixa adequada.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA KRAFT EXTRAÍDA

As faixas de interesse para o espectro da lignina permitem a identificação de ligações típicas de lignina, como os estiramentos do anel siringila na faixa de  $1325\text{ cm}^{-1}$  a  $1330\text{ cm}^{-1}$  e anel guaiacila entre  $1270\text{ cm}^{-1}$  e  $1275\text{ cm}^{-1}$ . Outras faixas típicas estão relacionadas à alta concentração de hidroxilas com faixa entre  $3200$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  e álcoois secundário em cerca de  $1100\text{ cm}^{-1}$  (VICTOR, 2014).

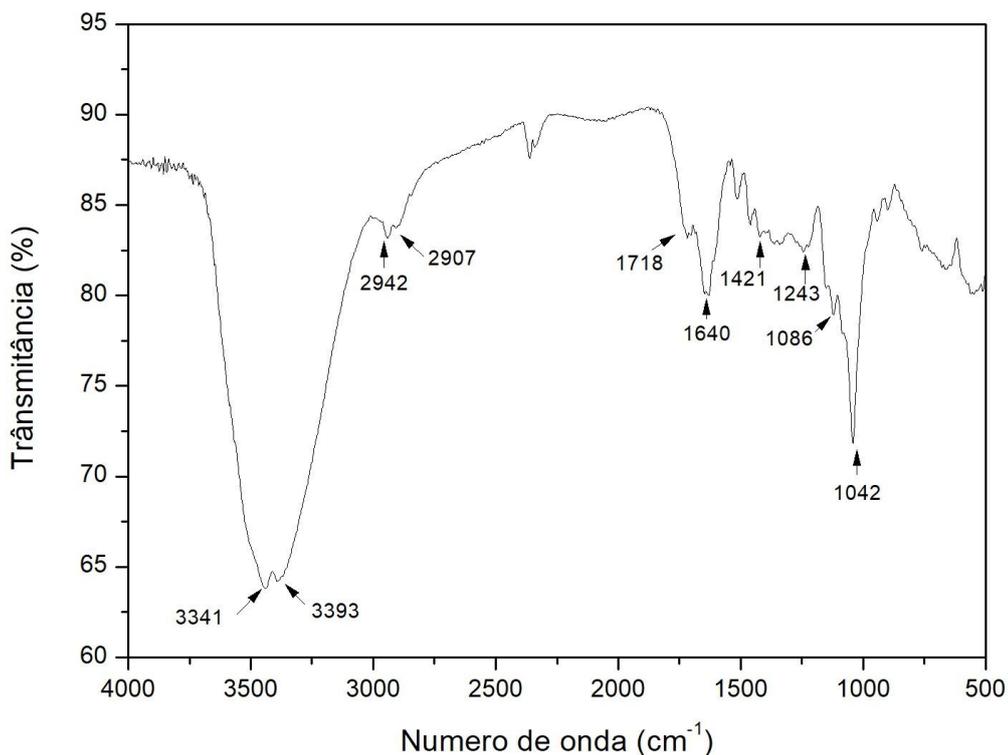


Figura 15: Espectro na região do infravermelho da Lignina extraída

Segundo Victor (2014), os picos na faixa de  $3400\text{ cm}^{-1}$  –  $3200\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento O-H, na faixa de  $2940\text{ cm}^{-1}$  –  $2820\text{ cm}^{-1}$  se tem o estiramento CH de grupo metila e/ou metileno, de  $1740\text{ cm}^{-1}$  a  $1720\text{ cm}^{-1}$  estiramento C=O em cetona não conjugadas e de grupo éster e na faixa de  $1100\text{ cm}^{-1}$  –  $1030\text{ cm}^{-1}$  deformações C-H no plano, em unidades guaiacila e C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos.

A decomposição térmica da lignina foi caracterizada pelas curvas de TG/DTG onde é possível observar uma perda de massa inicial devido principalmente à evaporação de água e substâncias de baixo peso molecular a partir de  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A perda de massa em  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  certamente se deve ao início da reação de pirólise da lignina. O pico em  $328\text{ }^{\circ}\text{C}$  esta

relacionado ao processo de degradação da lignina, onde as rupturas das ligações entre unidades resultam na perda de fenóis. Já os anéis aromáticos, característicos da lignina, são degradados em temperaturas acima de 400 °C. Os quase 23% de massa não degradada entre 600 e 800 °C são indicativos da formação de coque (VICTOR, 2014).

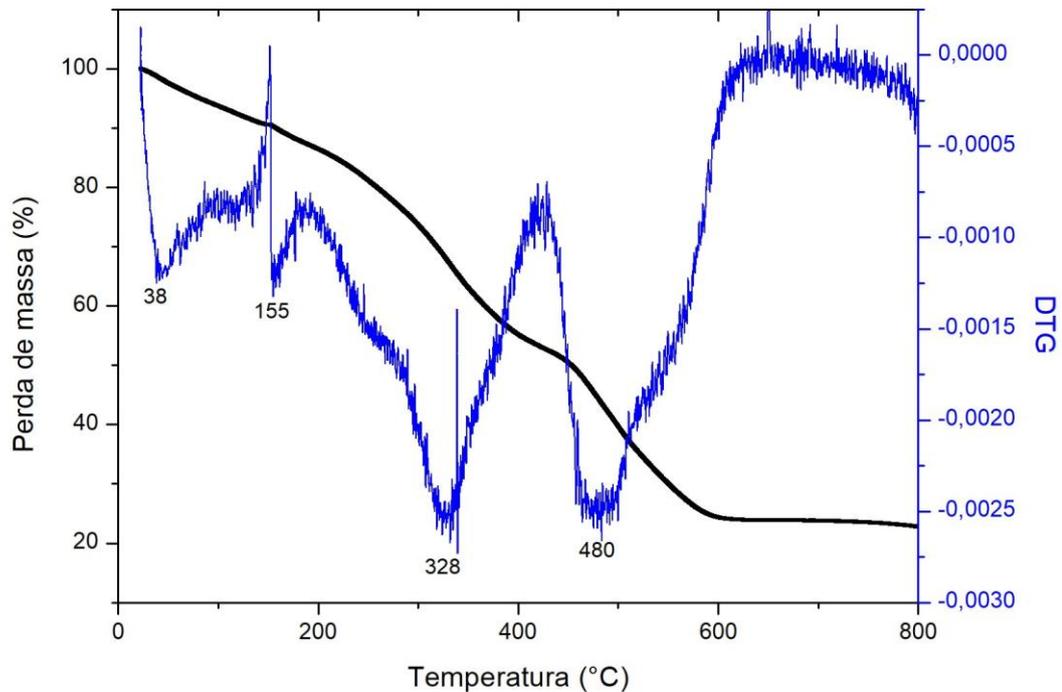


Figura 16: Curva de TG e DTG da lignina Kraft extraída

Os picos de perdas de massa para a lignina extraída estão de acordo com os encontrados na literatura (VICTOR, 2014).

### 4.3. TESTE DE SOLUBILIDADE

Os resultados obtidos para o teste de solubilidade com a lignina LC estão representados na Tabela 2.

**TABELA 2:** Testes de solubilidade para a lignina obtida por catálise heterogênea (LC) para cinco diferentes solventes

Número do Tubo	Solvente	Solubilidade
1	Água	Insolúvel
2	Acetona	Solúvel
3	Etanol	Solúvel
4	Diclorometano	Parcialmente solúvel
5	Hexano	Insolúvel

Dada a solubilidade atestada, o solvente escolhido para preparo da resina contendo a lignina obtida por catálise heterogênea com catalisador de níquel (LC), foi a Acetona. A solubilidade e formação de precipitado podem ser melhor visualizados na Figura 17 onde observa-se que nos tubos 1 e 5 não houve nenhuma interação entre a lignina LC e o solvente e a interação parcial ou total nos demais tubos. Nos dois casos em que a lignina LC se mostrou solúvel, houve a formação de um produto de fundo claro (Figura 17b), o qual acredita-se tratar da re-polimerização da mesma.

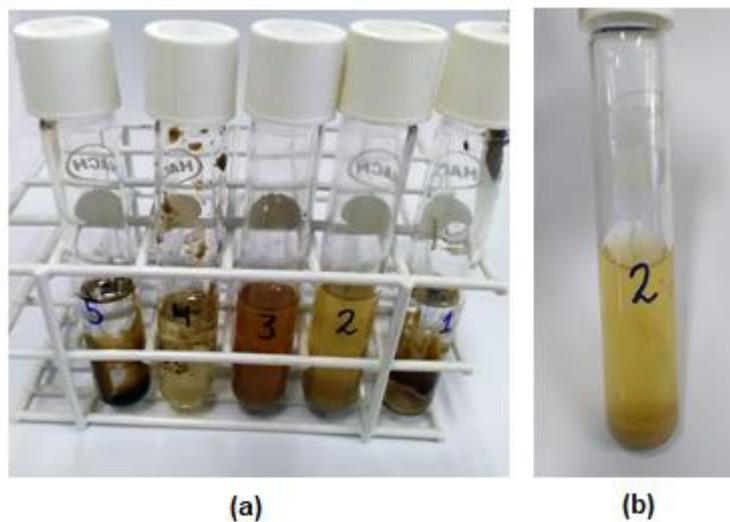


Figura 17: a) Resultado do teste de solubilidade da lignina LC, b) Tubo onde houve solubilização ampliado para melhor visualização do produto de fundo formado. Fotos da autora.

A lignina Kraft, por sua vez, apresentou solubilidade parcial em água e mostrou-se insolúvel nos demais solventes testados. A água foi utilizada na formação da resina lignina Kraft-ácido cítrico e a solubilidade incompleta dificultou a pulverização da resina nas partículas de eucalipto por provocar entupimento da saída do recipiente.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS FORMADAS NA ETAPA DE SÍNTESE DE PRÉ-POLÍMEROS

As misturas obtidas foram inicialmente caracterizadas com o objetivo de avaliar a solubilidade dos reagentes escolhidos e se havia ou não formação de produto de fundo. Dessa forma, as seguintes características foram observadas.

**TABELA 3:** Perfil das misturas formadas

<b>Reagentes sólidos</b>	<b>Solvente</b>	<b>Solubilidade</b>	<b>Fase sólida</b>
<b>AC</b>	Água	Total	Não
<b>AC:T</b>	Água	Total	Não
<b>AC:LK:T</b>	Água	Parcial	Não
<b>AC:LC</b>	Acetona	Total	Não
<b>AC:LK</b>	Água	Parcial	Sim
<b>AC:LK</b>	Acetona	Parcial	Sim
<b>AC:T</b>	Acetona	Total	Sim

AC: Ácido cítrico; T: Tanino; LK: Lignina Kraft; LC: Lignina catálise heterogênea

As misturas para as quais se obteve a formação de uma fase sólida apresentam potencial para a obtenção de pré-polímeros. Os esforços do trabalho foram focados, deste ponto em diante, nos materiais AC:T e AC:LK, utilizando acetona como solvente. O pH da fase líquida para todas as formulações foi medido e mostrou-se bastante ácido, variando de 0,42, para a solução de ácido cítrico e água, até 1,72, para a solução AC:T em água.

A solubilidade dos pré-polímeros formados foi atestada e verificou-se que o pré-polímero de AC:T era muito solúvel em água, enquanto o pré-polímero de AC:LK mostrou-se: parcialmente solúvel em água, insolúvel em acetona, pouco solúvel em etanol, parcialmente solúvel em metanol e insolúvel em hexano.

Tanto os reagentes utilizados, quanto o pré-polímero em análise, foram analisados por espectroscopia FTIR, a fim de avaliar a possível formação de novas ligações, e o resultado obtido está expresso nas Figuras 18 a 21.

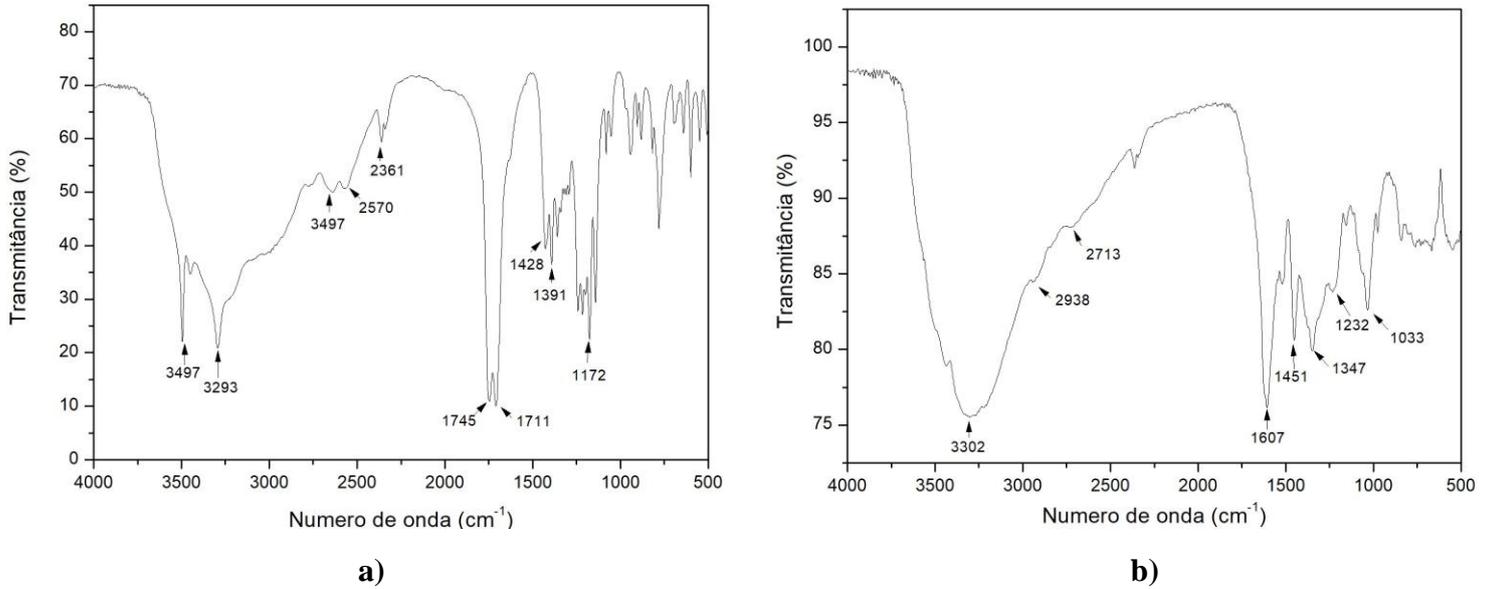


Figura 18: Espectroscopia da região do infravermelho dos reagentes: a) Ácido cítrico b) Tanino

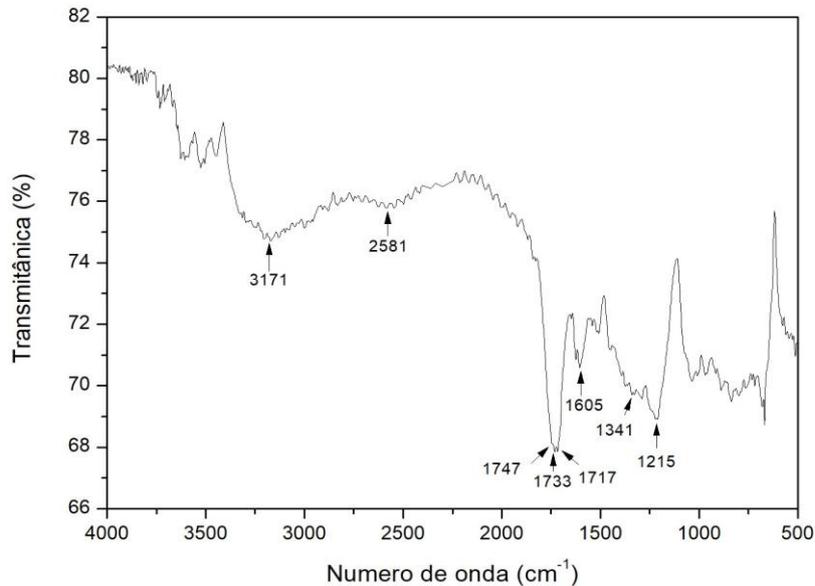


Figura 19: Espectroscopia da região do infravermelho do pré-polímero AC:T

Observa-se, no espectro do pré-polímero AC:T (Figura 19), o aparecimento do pico em  $1733\text{ cm}^{-1}$  e  $1717\text{ cm}^{-1}$  relativos aos grupamentos ésteres, o qual não está presente nos espectros do ácido cítrico (Figura 18a) e tanino (Figura 18b). Segundo McMurry (2014), tais picos se referem, respectivamente, a picos relativos a ésteres saturados e a ésteres próximos a um anel aromático ou a uma ligação dupla. Também é possível observar uma banda entre  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação C-O do grupo  $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$  e bandas entre  $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a estiramentos das ligações C-O (PAVIA *et al.*, 2008). O aparecimento destes picos confirma ocorrência de reações de esterificação.

Para caracterização do pré-polímero AC:LK, os seguintes espectros foram obtidos.

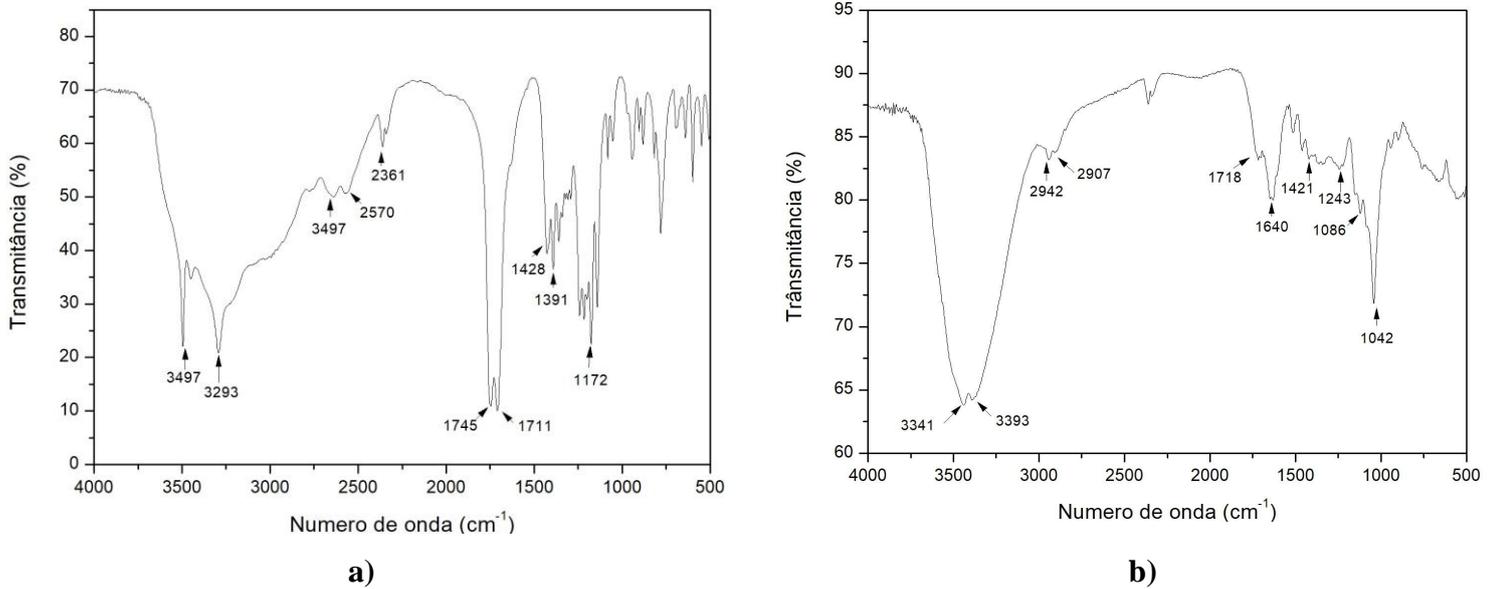


Figura 20: Espectroscopia da região do infravermelho dos reagentes: a) Ácido cítrico b) Lignina Kraft

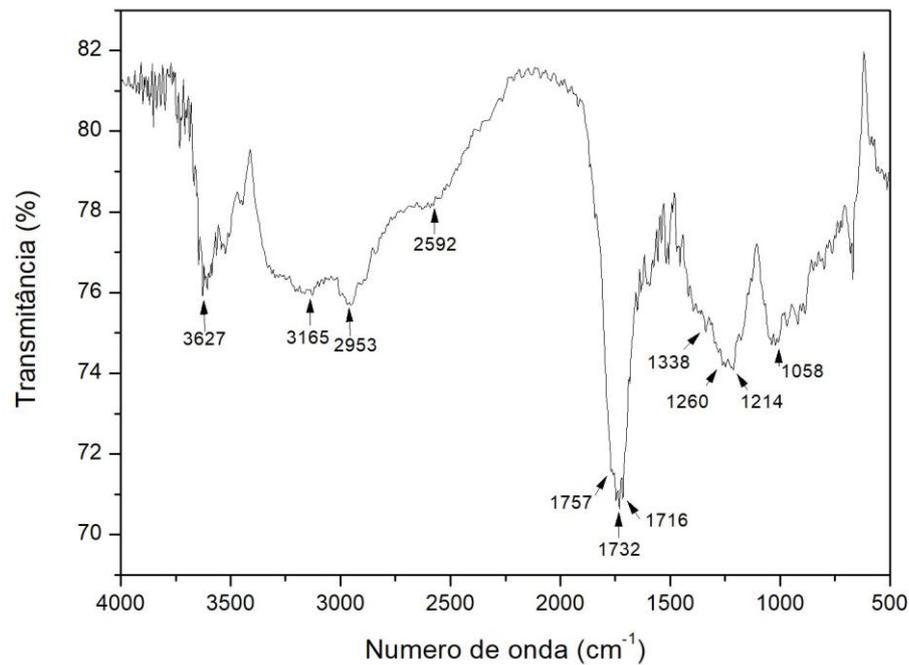


Figura 21: Espectroscopia da região do infravermelho do pré-polímero AC:LK

Conforme analisado para o pré-polímero AC:T, o aparecimento dos picos em 1732  $\text{cm}^{-1}$  e 1716  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do pré-polímero AC:LK (Figura 21), e das bandas entre  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  e 1350  $\text{cm}^{-1}$  e entre  $\sim 1010 \text{ cm}^{-1}$  e 1150  $\text{cm}^{-1}$  relativos aos grupamentos ésteres, os quais não estão presentes nos espectros do ácido cítrico (Figura 20a) e da lignina Kraft (Figura 20b), confirmam a ocorrência de reações de esterificação.

Confirmada a esterificação nos pré-polímeros avaliados, a escolha do material a ser testado nos painéis teve como principal critério a disponibilidade dos reagentes. Ambos os pré-polímeros se mostraram promissores aos estudos desejados, no entanto, havia uma massa muito limitada de lignina Kraft disponível, o que levou à escolha do pré-polímero de ácido cítrico-tanino para possível resina.

Uma vez que o pré-polímero em pó mostrou-se bastante solúvel em água, e sabendo que o reagente na forma de pó facilitaria a sua manipulação e a definição das proporções a serem utilizadas no preparo dos adesivos, objetivou-se uma síntese do mesmo, envolvendo todos os processos até a obtenção de pó fino e homogêneo.

No entanto, esta síntese em grande escala envolveu uma série de empecilhos e complicações relacionados à grande perda do material, principalmente nas etapas de secagem, o que fez com que fosse obtida massa suficiente apenas para a confecção de um painel de teste.

#### 4.5. CONFECÇÃO DOS PAINÉIS

Foram confeccionados 7 painéis sendo propostos 6 diferentes adesivos e um deles confeccionado em duplicata para realização posterior de mais testes físico-mecânicos. Os painéis obtidos foram codificados com letras, onde se considera as seguintes especificações:

**TABELA 4:** Características e codificação dos painéis

<b>Código</b>	<b>Composição</b>	<b>Teor de resina (%)</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Dimensão (cm)</b>
<b>A</b>	AC/T 1:1	36	Água	180	15 x 15
<b>B</b>	AC/T 2:1	36	Água	200	15 x 15
<b>C</b>	AC/LK 1:1	30	Água	200	15 x 15
<b>D</b>	AC/LC 2:1	< 13	Acetona	180	15 x 15
<b>E</b>	AC/PP 1:1	18	Água	180	15 x 15
<b>F</b>	AC/T 1:1	18	Água	180	28 x 26

AC: Ácido cítrico; T: Tanino; LK: Lignina Kraft; LC: Lignina catálise heterogênea; PP: Pré-polímero

Para facilitar a identificação do tipo de tratamento em cada painel, serão utilizados códigos expandidos considerando: os reagentes da resina, a proporção entre eles, a quantidade de resina e a temperatura da prensagem. Para o painel A, por exemplo, onde o tratamento envolveu resina de ácido cítrico e tanino, na proporção 1:1, correspondendo a 36% de resina e prensagem a 180 °C, o código expandido é: AC/T 1:1 36% - 180.

Todos os materiais testados apresentaram capacidade de aglutinar as partículas de eucalipto proporcionando a formação de painéis, variando-se apenas a qualidade do painel formado.

Conforme pode ser visto na Figura 22, o painel C (AC/LK 1:1 30% - 200) apresenta irregularidades, a qual foi devido a sua aderência às chapas de metal utilizadas na prensagem. O incidente certamente aconteceu por que a quantidade de óleo para compressores utilizado na etapa de formação do painel foi insuficiente e com isso grande parte do mesmo precisou ser descartada. Dessa forma, somente três corpos de prova puderam ser formados com este material e estes foram usados para os testes de densidade aparente, inchamento em espessura e absorção de água em 24h, não sendo possível analisá-los com relação à tração perpendicular.

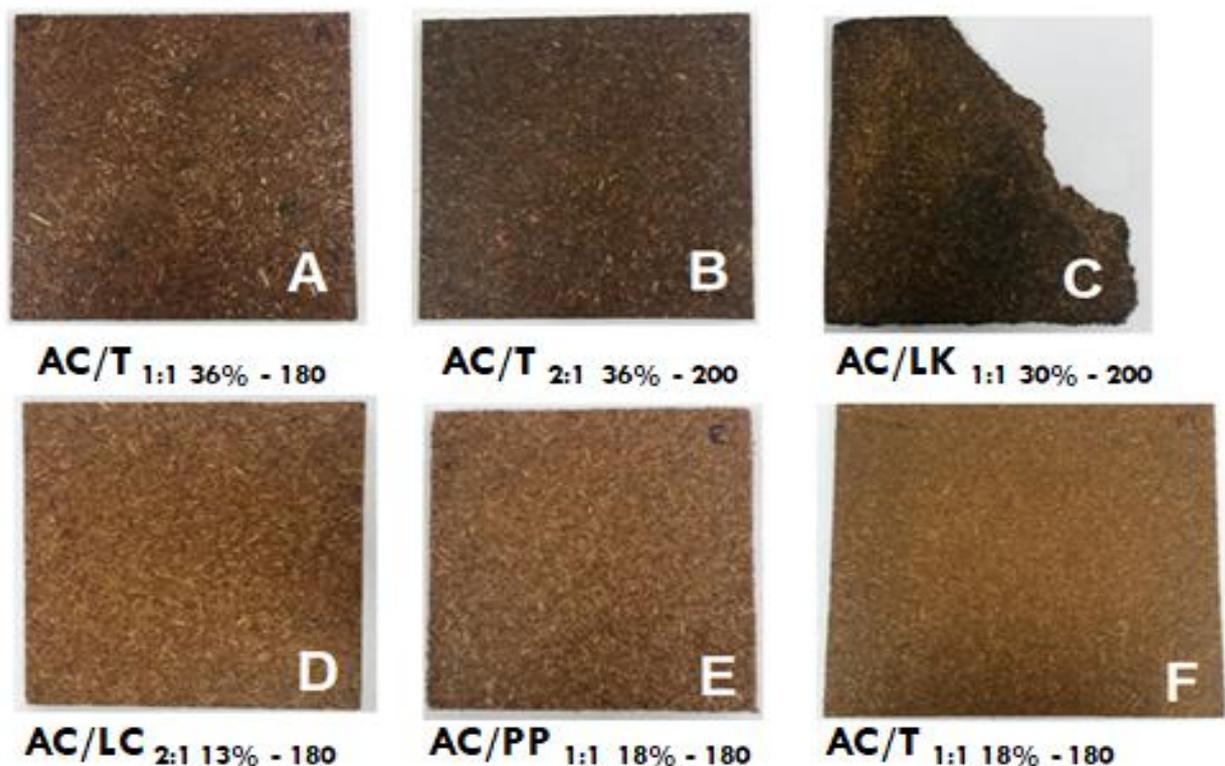


Figura 22: Identificação dos painéis confeccionados com o uso das diferentes resinas. Foto da autora.

Visivelmente foi possível perceber que houve diferença na qualidade dos painéis obtidos, uma vez que alguns se mostravam bem rígidos enquanto outros tinham as partículas facilmente removidas da sua superfície ao serem manipulados. Além disso, algumas superfícies apresentavam aspecto áspero enquanto outras se mostravam bem lisas. O painel E (AC/PP 1:1 18% - 180), por exemplo, apresentava superfície bastante áspera, o que dificultava a sua codificação com giz, já que as partículas iam se soltando à medida que o painel era riscado. Por outro lado, os painéis B (AC/T 2:1 36% - 200) e D (AC/LC 2:1 13% - 180) se apresentaram bem rígidos com as partículas bem fixas.

## 4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PAINÉIS

### 4.6.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Parte das bordas resultantes do corte dos corpos de prova foi triturada e analisadas por FTIR. Os resultados dos espectros das partículas de eucalipto após a prensagem com os diferentes adesivos se encontram nas Figuras 23 e 24.

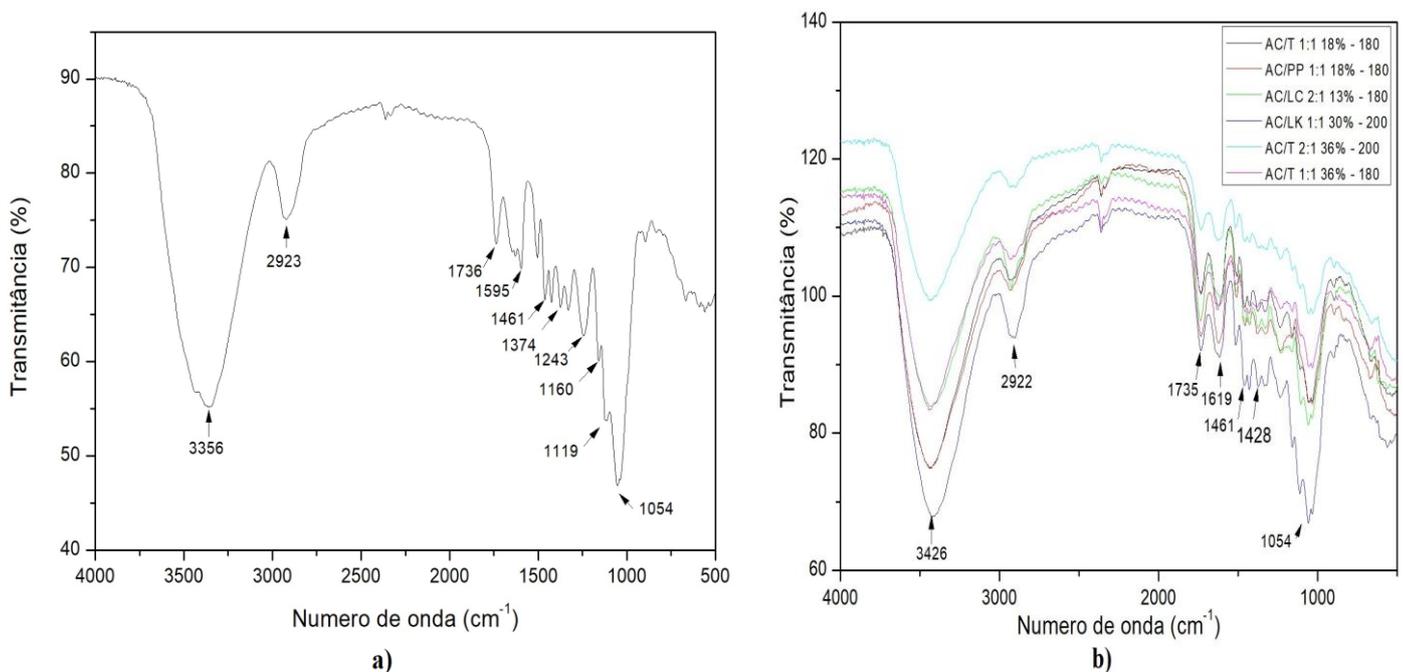


Figura 23: Espectro na região do infravermelho das partículas de eucalipto  
a) *in natura* b) após prensagem

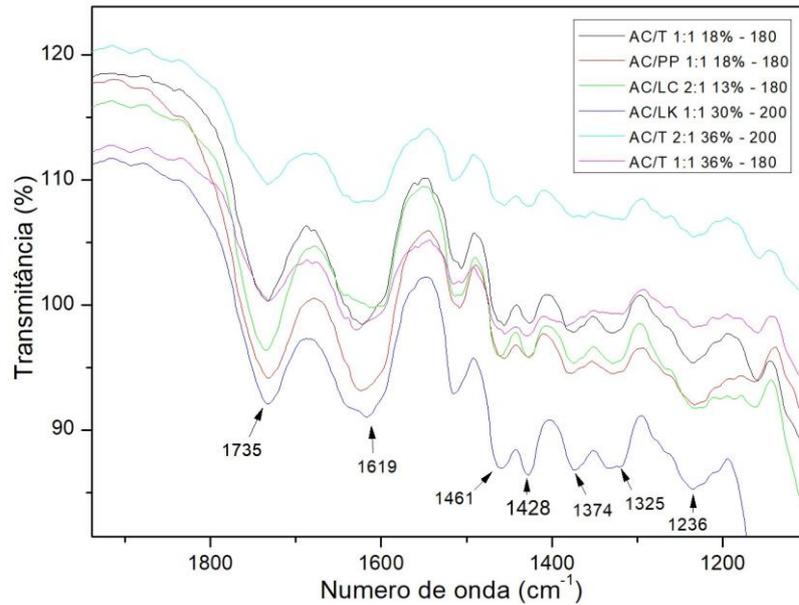


Figura 24: Espectro do eucalipto após prensagem ampliado da faixa de interesse para melhor visualização dos picos

Observa-se que após a prensagem, os picos característicos de éster aparecem de forma mais intensa e estão presentes em todos os painéis. As principais bandas nas regiões de  $1737\text{ cm}^{-1}$ ,  $1374\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1320$  e  $1330\text{ cm}^{-1}$ , por exemplo, às quais as vibrações referentes já foram atribuídas na análise dos espectros dos pré-polímeros, podem ser observadas com clareza.

Uma banda larga na região entre  $3200$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  continua sendo observada mesmo após as reações de esterificação dos grupos OH da biomassa, confirmada pelo aumento do pico referente ao grupo éster, quando comparado com a amostra do eucalipto in natura. Isso se deve ao fato de haver uma grande quantidade de OH presente no interior da fibra vegetal e os sinais correspondem, portanto as deformações axiais deste grupo (BRUM, 2007).

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que as condições de temperatura e pressão escolhidas foram eficientes na promoção da reação de polimerização entre as moléculas do ácido cítrico e da parede celular da biomassa. Considerando a estrutura do ácido cítrico composta por três sítios ácido carboxílicos e a da parede celular que é rica em sítios de álcoois, acredita-se que a adesão se deu por ligação química do tipo éster caracterizando uma poliesterificação.

#### 4.6.2 Resultados dos testes físicos e mecânicos

Os resultados médios obtidos para os testes de inchamento em espessura (IE), absorção de água (AA), resistência à tração perpendicular (TP) e densidade aparente ( $\rho$ ) podem ser vistos na tabela 5.

Devido à limitação do material, não foi possível obter corpos de prova para o teste de TP do painel C (AC/LK 1:1 30% - 200). Já o painel E (AC/PP 1:1 18% - 180) se rompeu antes mesmo da realização do teste com a simples pressão realizada para a sua colagem entre os blocos de madeira.

**TABELA 5:** Resultados dos testes físico-mecânicos dos painéis

Painel	Especificações	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	TP (MPa)	IE (%)	AA (%)
A	AC/T 1:1 36% - 180	0,64	0,73	17,05	50,41
B	AC/T 2:1 36% - 200	0,62	0,91	4,67	21,55
C	AC/LK 1:1 30% - 200	0,75	-	3,13	27,58
D	AC/LC 2:1 13% - 180	0,62	0,68	20,85	70,64
E	AC/PP 1:1 18% - 180	0,64	-	-	-
F	AC/T 1:1 18% - 180	0,67	0,35	17,94	51,16

AC: Ácido cítrico; T: Tanino; LK: Lignina Kraft; LC: Lignina obtida por catálise; PP: Pré-polímero

O painel E (AC/PP 1:1 18% - 180) também não resistiu ao teste de imersão em água, sendo totalmente desintegrado após 2h de imersão (Figura 25) o que impossibilitou suas análises de inchamento em espessura (IE) e absorção de água (AA).



Figura 25: Corpo de prova de E (AC/PP 1:1 18% - 180) após 2h sob imersão em água. Foto da autora

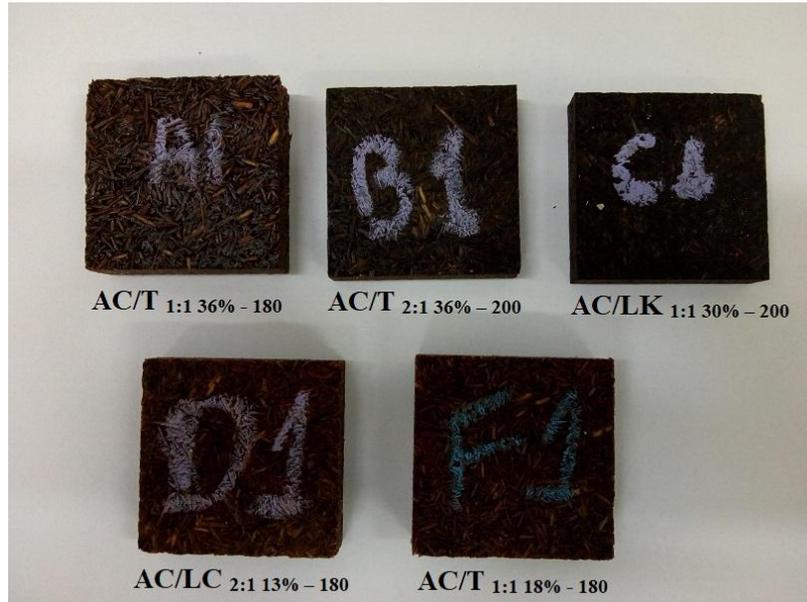


Figura 26: Amostra dos demais corpos de prova após 24h sob imersão em água. Foto da Autora

Zhao & Umemura (2014) também relatam, em estudo sobre as propriedades de adesivo para aglomerado à base de tanino e sacarose, que os painéis formados não resistiram ao teste de imersão em água por 24 h quando utilizada uma proporção de 75/25 de tanino/sacarose.

Em estudos posteriores, buscando as condições ótimas para este adesivo, os mesmos autores afirmam que foi possível melhorar consideravelmente as propriedades de resistência à água dos painéis por meio do aumento na proporção de sacarose no adesivo para uma proporção 25/75 de tanino/sacarose. Tais resultados sugerem que um aumento na proporção de ácido cítrico no pré-polímero pode ser uma alternativa viável para melhorar as propriedades de painéis formados com tal resina.

Os painéis formados apresentaram uma densidade entre  $0,62 \text{ g/cm}^3$  e  $0,75 \text{ g/cm}^3$  que os classifica como MDP, uma vez que, segundo a ABNT NBR 14810-1, são considerados painéis de média densidade aqueles cuja densidade está entre  $0,6$  e  $0,8 \text{ g/cm}^3$ .

Conforme ABNT NBR 14810-2, é requerido um valor mínimo de Resistência a tração perpendicular (TP) de  $0,4 \text{ MPa}$  e valor máximo de inchamento em espessura (IE) de  $19 \%$ , para que o painel formado se enquadre em alguma das suas classificações para MDP. Portanto, valores de TP acima de  $0,4 \text{ MPa}$  e valores de IE abaixo de  $19\%$ , podem ser considerados como bons resultados aos testes de propriedades físico-mecânicas.

Observa-se que os painéis fabricados a 200 °C (AC/T 2:1 36% e AC/LK 1:1 30%) foram os que apresentaram melhores propriedades físicas, o que mostra que o aumento da temperatura contribuiu positivamente nas qualidades dos painéis gerados. A melhora observada nas propriedades também se relaciona com o maior teor de resina destes painéis.

Segundo Albuquerque (2002) e Mendes *et al.* (2003a), o aumento do teor de resina faz com que haja maior disponibilidade da mesma por área superficial de partículas, o que provoca uma maior adesão na linha de cola e, conseqüentemente, maior resistência de ligação interna. A barreira física de se ter mais adesivos e a maior ocupação dos sítios higroscópicos da biomassa acarretam também numa diminuição dos percentuais de inchamento em espessura.

Na tabela 6, faz-se uma comparação dos resultados obtidos nos ensaios físicos e mecânicos para algumas pesquisas semelhantes à realizada neste trabalho. São considerados para comparação, somente os melhores resultados aqui obtidos.

**TABELA 6:** Comparação das propriedades físico-mecânicas de painéis de madeira

<b>Autores</b>	<b>Biomassa</b>	<b>Tipo de resina</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Teor de resina (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>TP (MPa)</b>	<b>IE (%)</b>
<b>Neste trabalho</b>	<i>Eucalipto sp.</i>	AC/T (1:1)	0,64	36	180	0,73	17,0
<b>Neste trabalho</b>	<i>Eucalipto sp.</i>	AC/T (2:1)	0,62	36	200	0,91	4,67
<b>Neste trabalho</b>	<i>Eucalipto sp.</i>	AC/LK (1:1)	0,75	30	200	-	3,13
<b>Neste trabalho</b>	<i>Eucalipto sp.</i>	AC/T (1:1)	0,67	18	180	0,35	17,94
<b>Pereira (2017)</b>	<i>Eucalipto sp.</i>	AC	0,80	18	180	0,49	22,0
<b>Pereira (2017)</b>	<i>Eucalipto sp.</i>	AC/T (1:3)	0,80	18	180	0,24	-
<b>Umemura et al. (2012)</b>	Madeira macia	Ácido cítrico	0,80	20	200	0,30	36,0
<b>Widyorini et al. (2016)</b>	Teca	AC/sacarose	0,90	10	180	0,40	15,0
<b>Widyorini et al. (2016)</b>	Teca	AC/sacarose	0,90	10	200	0,38	3,00
<b>Almeida et al (2015)</b>	<i>Eucalyptos urophylla</i>	Uréia/formaldeído	0,70	8	150	0,54	15,40

AC: Ácido cítrico; T: Tanino; LK: Lignina Kraft; TP: Tração Perpendicular; IE: Inchamento em Espessura;

Pereira (2017) relatou que painéis produzidos com 18% de teor de sólidos resinosos, para uma densidade alvo de  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , temperatura de prensagem em  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  e 10 minutos, desmancharam ao serem submetidos aos testes de inchamento em espessura. Utilizando as mesmas condições de temperatura, tempo e teor de sólidos, e aumentando a proporção de ácido cítrico/tanino de 1:3 para 1:1, foi possível obter neste trabalho valores de resistência à tração perpendicular (TP) maiores que o relatado pela autora, os painéis não desmancharam em água e, ao contrário, apresentaram um bom valor para inchamento em espessura (IE).

Comparado os resultados aqui obtidos com o que Pereira (2017) apresenta para os painéis contendo somente ácido cítrico, observa-se que são igualmente superiores.

Umemura *et al.* (2013) confeccionaram painéis de madeira macia reciclada com teor de 20% de ácido cítrico sob temperatura de prensagem de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos e densidade de  $0,8 \text{ g/cm}^3$ . Os painéis obtidos neste trabalho apresentaram valores médios nos ensaios das propriedades físicas e mecânicas superiores ao dos autores, como observado na Tabela 6.

Widyorini *et al.* (2016) testaram 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 e obtiveram um valor baixíssimo de inchamento em espessura (IE), comparável somente ao que se obteve com os painéis de AC/LK 1:1 30% - 200. Com relação à resistência a TP, todos os painéis aqui utilizados para comparação apresentaram melhores propriedades que os relatos pelo autor. Os pesquisadores relatam que o aumento da temperatura de prensagem para  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  acarretou melhora na estabilidade dimensional das placas, o que também foi observado nos resultados obtidos neste trabalho.

Em relação aos adesivos de uréia-formaldeído, muito utilizados industrialmente, pode-se fazer uma comparação com base nos estudos de Almeida *et al.* (2016). O painel B (AC/T 2:1 36% - 200) apresentou propriedades de resistência à tração perpendicular (TP) e inchamento em espessura (IE) superiores aos relatados pelos autores, no entanto, deve-se considerar que para isso foram utilizados 36% de resina e temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  no painel aqui produzido enquanto o trabalho de Almeida *et al.* utilizou apenas 8% de resina e temperatura inferior ( $150^\circ\text{C}$ ).

#### 4.6.3. Adequação à NBR 14810-2 (ABNT, Junho de 2013)

A NBR 14810-2 classifica os painéis de partículas de média densidade 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

Na Tabela 7 estão expressos os valores mínimos de resistência à tração perpendicular (TP) e valores máximos de Inchamento em espessura (IE) exigidos para que um painel se enquadre em cada tipo descrito anteriormente.

**TABELA 7:** Valores mínimos para TP e máximo para IE

<b>Espessura 10 mm</b>	<b>TP (MPa)</b>	<b>IE (%)</b>
<b>Tipo P2</b>	0,40	18
<b>Tipo P3</b>	0,45	17
<b>Tipo P4</b>	0,40	19
<b>Tipo P5</b>	0,45	13
<b>Tipo P6</b>	0,60	16
<b>Tipo P7</b>	0,75	10

Neste trabalho, não foram realizados os ensaios de Módulo de elasticidade, Resistência a flexão estática e Resistência à tração superficial, mas tomando em consideração os ensaios realizados, observa-se que o painel obtido com o tratamento B (AC/T<sub>2:1 36% - 200</sub>) apresenta valores superiores ao exigido na mais alta classificação para painéis, o P7. A comparação dos valores obtidos com os exigidos pela norma se encontra na Figura 27.

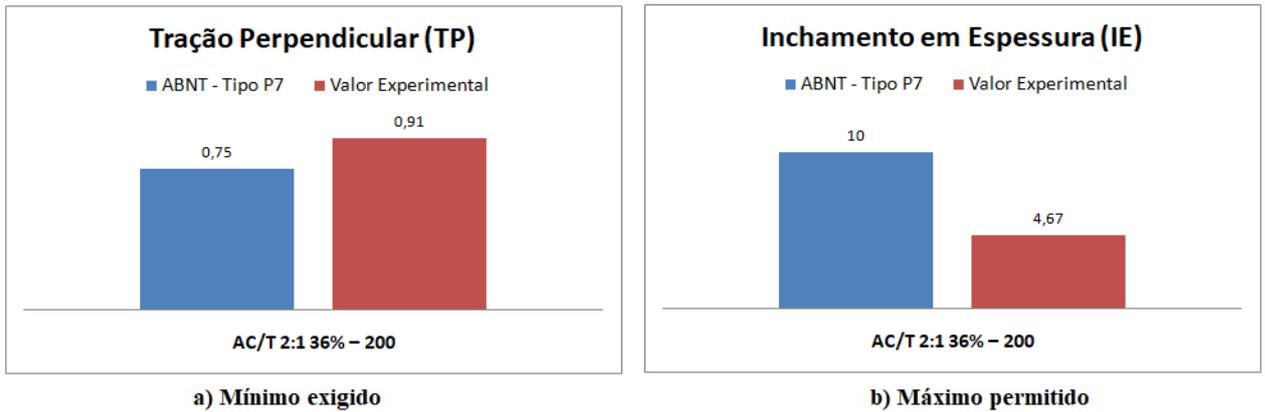


Figura 27: Gráficos comparativos para o painel B

O painel obtido pelo uso da resina A (AC/T 1:1 36% - 180) atende às condições para classificação como painel tipo P4, conforme pode ser visto na Figura 28.

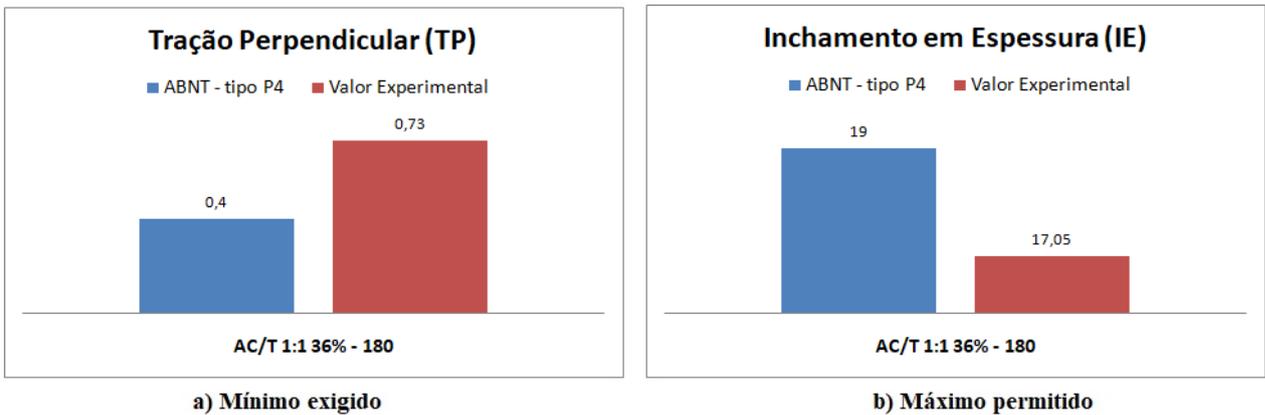


Figura 28: Gráficos comparativos para o painel A

Nada se pode afirmar com relação a C (AC/LK 1:1 30% - 200) porque, apesar de ser o tratamento com o melhor valor para inchamento em espessura (IE), não se tem conhecimento sobre as demais propriedades do mesmo. A baixa absorção de água (AA) e excelente percentual de IE sugerem, no entanto, que esta seja uma resina igualmente promissora.

O painel obtido com a resina F (AC/T 1:1 18% - 180) apresentou bom percentual de IE, porém, sua resistência à tração perpendicular não atinge o valor exigido e, portanto não atende às condições mínimas para classificação. Na Figura 29 pode-se observar a comparação dos valores obtidos para os painéis C (AC/LK 1:1 30% - 200), D (AC/LC 2:1 13% - 180) e F (AC/T 1:1 18% - 180) com os requisitos que deveriam ter sido alcançados para classificação como tipo P2.

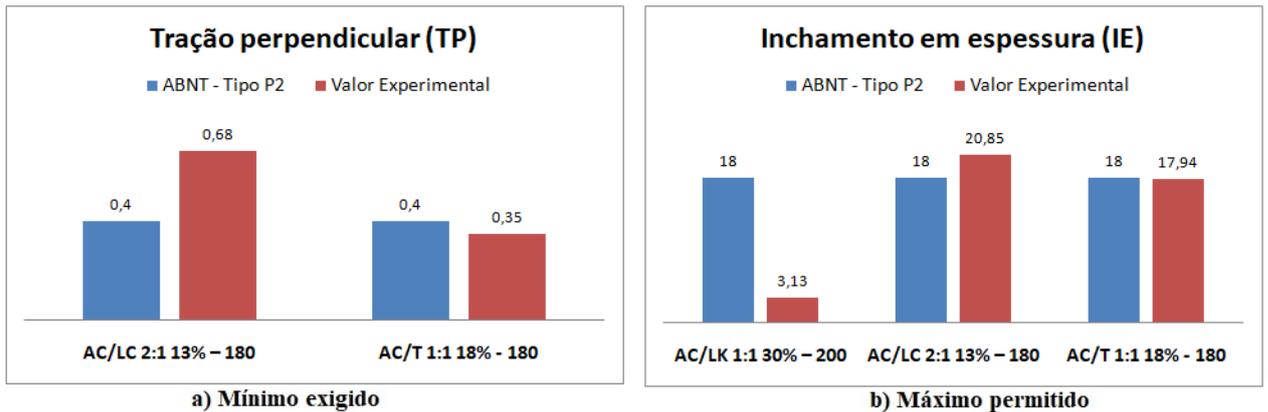


Figura 29: Gráficos comparativos para os painéis C, D e F

O melhor resultado obtido neste trabalho se refere ao painel B, onde foram utilizados 36 % de sólidos resinosos constituídos por uma mistura ácido cítrico/tanino 2:1, prensado a 200 °C por 10 minutos. Este painel mostrou-se promissor pelos seus baixos percentuais de absorção de água (AA) e inchamento em espessura (IE), elevada resistência a tração perpendicular além da sua estabilidade dimensional.

A continuidade da pesquisa no aprimoramento desta resina mostra-se interessante, uma vez que, se comprovado pelos testes que faltam ser realizados, temos aqui a proposta de uma resina que permite a formação de painéis estruturais para uso em condições severas de carga, em ambientes úmidos, ou seja, painéis que podem ser utilizados para a fabricação de uma variedade de produtos.

Apenas uma troca parcial dos compostos tóxicos comumente utilizados nos adesivos para madeira já seria interessante, mas esse material, por si só, apresenta capacidade de conferir a adesividade necessária para obtenção de painéis MDP bastante promissores, por meio de um adesivo totalmente renovável.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foram propostas seis diferentes resinas e observou-se que todas apresentaram capacidade de aglutinar partículas de eucalipto para a formação de painéis MDP, ficando comprovada a sua capacidade adesiva.

Três dos painéis formados, correspondendo aos tratamentos A (AC/T 1:1 36% - 180), B (AC/T 2:1 36% - 200) e C (AC/LK 1:1 30% - 200), apresentaram características bastante promissoras, considerando suas propriedades físico-mecânicas, de maneira que o painel B se enquadra, para as propriedades medidas, na classificação de painéis de tipo P7 da NBR 14810-2, que lhe permitem ser utilizados da forma mais abrangente possível.

É necessário que seja dada continuidade à avaliação das propriedades físico-mecânicas dos painéis, para que se torne possível chegar a conclusões mais claras e definitivas, impossibilitadas nesse trabalho pelo curto espaço de tempo para sua realização.

Foi possível comprovar que a proposta de adesivos 100% renováveis envolvendo o uso de ácido cítrico, tanino e lignina é viável. São muitas as variáveis que podem contribuir para a formulação de bons adesivos envolvendo estes materiais e, considerando o grande ganho que se almeja ao meio ambiente e a saúde, vale à pena manter esforços voltados à sua concretização.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os melhores painéis foram obtidos com temperatura de prensagem de 200 °C e teores de resina superiores a 30%. Cabe, para trabalhos futuros, avaliar a influência da temperatura para adesivos com teores inferiores de sólidos nas resinas, a fim de verificar a influência apenas da temperatura na qualidade dos painéis e a realização de um planejamento fatorial para otimização das concentrações e temperatura.

O uso de pré-polímeros é um estudo promissor, uma vez que os mesmos apresentaram capacidade de aglutinar as partículas e seus espectros na região do infravermelho apontam para o produto desejado.

Para dar continuidade ao mesmo, sugere-se variar o tempo de reação na formação dos pré-polímeros para reações ainda mais curtas, de modo que não se corra o risco do tanino e ácido cítrico polimerizarem totalmente entre si não restando sítios ativos para a reação com as moléculas na parede da biomassa. O processo de secagem dos pré-polímeros mostrou-se inviável e, portanto o seu uso deve ser avaliado da forma como é obtido na síntese.

Neste estudo foram utilizadas resinas de ácido cítrico: tanino nas proporções de 1:1 e 2:1. Trabalhos anteriores considerando a uma proporção de 1:3 mostraram resultados de qualidade inferiores aos obtidos. Outra sugestão é que se avalie todas as demais proporções entre 3:1 e 1:3 ácido cítrico:tanino, a fim de obter os parâmetros ótimos para este adesivo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H.S.; OERTEL, A.C. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. **Cerne**, Viçosa, v.5, n.1, p.52-60, 1999.

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.

ANGUMEENAL, A.r.; VENKAPPAYYA, D.. An overview of citric acid production. **Lwt - Food Science And Technology**, [s.l.], v. 50, n. 2, p.367-370, mar. 2013.

ANNUNCIADO, t.r.; SYDENSTRICKER, T.h.d.; AMICO, S.c.. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 50, n. 11, p.1340-1346, nov. 2005.

**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.

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

CARDOSO, Solange; NUNES, Lina; FARIA, Paulina. Utilização de colas naturais para placas de derivados de madeira – uma síntese. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.143-151, jul. 2015.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Efeito da hidrólise ácida de taninos de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tâninicos. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 33, n. 4, p. 733-739, 2009.

CARVALHO, Mohana Zorkot. **Abordagem multivariada do comportamento das propriedades físico-químicas e caracterização de adesivos naturais à base de taninos**. 2016. 136 f. Tese (Doutorado), UFLA, Lavras, 2016.

CASTRO, G.R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 57p. Dissertação de (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

DAS, Amar Jyoti; KUMAR, Rajesh. Utilization of agro-industrial waste for biosurfactant production under submerged fermentation and its application in oil recovery from sand matrix. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 260, p.233-240, jul. 2018.

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.

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

DOHERTY, William O.s.; MOUSAVIOUN, Payam; FELLOWS, Christopher M.. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 33, n. 2, p.259-276, mar. 2011

DONATI, Rosane Dill. **Produção de Painéis Reconstituídos no Brasil - Passado, Presente e Futuro**. 2010. Disponível em: <<http://iba.org/pt/noticias/9-conteudo-pt/219-abipa-producao-de-paineis-reconstituídos-no-brasil-passado-presente-e-futuro>>. Acesso em: 22 maio 2018.

DRUMMOND, Adriana Linhares. **Compósitos poliméricos obtidos a partir do óleo de baru - síntese e caracterização**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília, 2008

EL MANSOURI, Nour-eddine; PIZZI, Antonio; SALVADÓ, Joan. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [s.l.], v. 65, n. 1, p.65-70, 2 ago. 2006.

FERNANDES, Lenita da Silva Lúcio. **Desenvolvimento de um sistema de polimerização por atomização para a formação de partículas em escalas micro e sub-micro**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

FILLAT, Úrsula et al. Assessing cellulose nanofiber production from olive tree pruning residue. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 179, p.252-261, jan. 2018.

FOELKEL, C. Individualização das fibras da Madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft. 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.

INCA, Instituto Nacional do Câncer. **Formol ou Formaldeído**. Disponível em: <[http://www1.inca.gov.br/conteudo\\_view.asp?ID=795](http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795)>. Acesso em: 22 maio 2018.

Indústria Brasileira de Árvores (IBA). **Relatório Anual da Indústria Brasileira de árvores ano 2017**. Cap. 8; pg. 65. Disponível em: <[http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2017.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf)> Acesso em: 12 mar. 2018.

IWAKIRI, Setsuo. **Painéis de madeira reconstituída**. Editora FUPEF, p. 137-182, Curitiba, 2005. *Apud* PEREIRA, Danielle do Carmo. **Avaliação da capacidade adesiva do ácido ricinoléico, ácido cítrico e tanino/ácido cítrico para painéis de madeira aglomerada (MDP)**. Trabalho de conclusão de curso, UnB, Brasília, 2017.

IWAKIRI, Setsuo. História: Características tecnológicas e aplicações. Revista da madeira - edição nº71 - maio de 2003. Disponível em:

<[http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?num=328](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=328)>. Acesso em: 22 maio 2018.

IWAKIRI, Setsuo. **Painéis de madeira aglomerada**. Curitiba, UFPR. 39 slides, color. Disponível em: <<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinassetsuo/setsuo-pma.pdf>>. Acesso em: 22 maio 2018.

KOCH, G.S., KLAREICH, F., EXSTRUM, B. (1987). Adhesives for the composite wood panel industry. Editora Noyes Data Corporation. New Jersey. U.S.A. apud CAMPOS, C.I., LAHR, F.A.R., Revista Matéria, v. 9, n. 1, pp. 29 – 40, 2004

KOUISNI, Lamfeddal et al. Kraft Lignin Recovery And Its Use In The Preparation Of Lignin-Based Phenol Formaldehyde Resins For Plywood. **Cellulose Chemistry And Technology**, v. 45, n. 7-8, p.515-520, 2011.

KUSUMAH, Sukma S. et al. Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid for manufacturing of particleboard I: Effects of pre-drying treatment and citric acid content on the board properties. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 84, p.34-42, jun. 2016.

LEI, Hong; PIZZI, A.; DU, Guanben. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 107, n. 1, p.203-209, 2007.

LIAO, Rui; UMEMURA, Kenji. Low Density Sugarcane Bagasse Particleboard Bonded with Citric Acid and Sucrose: Effect of board density and additive content. **Bioresources**. v. 11, n. 1, p.2174-2185, 2016.

LIMA, C. K. P.; MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; MORI, C. L. S. O. Colagem da madeira de clones de Eucalyptus com três adesivos comerciais. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 77, p. 73-77, 2008.

LORA, J. H.; GLASSER, W.G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, Heidelberg, v.10, n. 1-2, p. 39-48, Apr. 2002.

LOURENÇON, T. V. et al. Lignina Kraft e Breu como adesivo de madeira. In: ENCONTRO NORDESTE DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS, 3., Fortaleza, 2016. **Anais**. Fortaleza: ABPOL-NE, 2016. p. 232-234.

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

MANSOURI, H. R. et al. Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. **European Journal Of Wood And Wood Products**, [s.l.], v. 69, n. 2, p.221-229, 26 mar. 2010.

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.

MCMURRY, John. **Química Orgânica**. 2ª ed. Brasileira de 2011. Tradução da 7ª ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

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, 2003<sup>a</sup>.

MORAIS, S.A.L. Contribuição ao estudo químico de Ligninas de *Eucalyptus grandis*. Belo Horizonte, 1987. 175p. Dissertação (Mestrado em Química) - UFMG/ICEEx, 1987

MORI, F.A.; MENDES, L.M.; MORI, C.L.S.O.; SIQUEIRA, D. Colagem com adesivo termo fixo fenol-formaldeído em três diferentes substratos de madeira In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 10., 2006, São Pedro. **Anais...** São Carlos: IBRAMEM, 2006 *apud* RENZO, Renata. **Painel estrutural de lâminas paralelas (PLP) de *Eucalyptus grandis* utilizando adesivo resorcinólico, tanino e poliuretano derivado de óleo de mamona**. Dissertação (Mestrado), Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, UFLA, Lavras, 2008.

NAKAMURA, Ana Paula Diniz. **Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo**. 2018. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Florestais, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2018. Cap. 3.

NASIR, Mohammed et al. Fabrication of medium density fibreboard from enzyme treated rubber wood (*Hevea brasiliensis*) fibre and modified organosolv lignin. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [s.l.], v. 44, p.99-104, jul. 2013.

NASIR, Mohammed et al. Fabrication of medium density fibreboard from enzyme treated rubber wood (*Hevea brasiliensis*) fibre and modified organosolv lignin. **International Journal Of Adhesion And Adhesives**, [s.l.], v. 44, p.99-104, jul. 2013.

NORBÄCK, Dan. An update on sick building syndrome. **Current Opinion In Allergy And Clinical Immunology**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.55-59, fev. 2009.

OLIVARES, M. et al. Kraft lignin utilization in adhesives. **Wood Science And Technology**, [s.l.], v. 22, n. 2, p.157-165, 1988

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.

PANDEY, Ashok et al. Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 74, n. 1, p.69-80, ago. 2000

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

PEREIRA, Danielle do Carmo. **Avaliação da capacidade adesiva do ácido ricinoléico, ácido cítrico e tanino/ácido cítrico para painéis de madeira aglomerada (MDP)**. Trabalho de conclusão de curso, UnB, Brasília, 2017.

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

PIRES, M. R. *et al.* Teores de fenóis totais e rendimento gravimétrico nas cascas de *Plathymenia Reticulata* Benth (fabaceae). In: III CBCTEM- Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, 2017, Florianópolis, SC. **Anais do III CBCTEM- Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, 2017, 2017.**

PIZZI, A.. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. **Journal Of Adhesion Science And Technology**, [s.l.], v. 20, n. 8, p.829-846, jan. 2006.

RAMOS, João Carlos. **Polímeros quirais: polipirróis e politiofenos modificados com R-(-) ou S-(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- $\alpha$ -fenilglicina**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2007.

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

SALIBA, Eloísa de Oliveira Simões et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, [s.l.], v. 31, n. 5, p.917-928, out. 2001.

SANTOS, Larissa Carvalho. **Síntese e caracterização de adesivos lignina-fenolformaldeído para madeira e derivados**. Dissertação (Mestrado), UFV, Viçosa, 2016.

SOCCOL, Carlos R. et al. New Perspectives for citric acid production and application. **Food Technology And Biotechnology**, Zagreb, v. 2, n. 44, p.141-149, 1 mar. 2006.

SOUZA, O.; SANTOS, E.D. Aproveitamento de resíduos e subprodutos agropecuários pelos ruminantes. Disponível em: < <https://www.ruralsoft.com.br/aproveitamento-de-residuos-e-subprodutos-agropecuarios/>>. Acesso em: 19 maio 2018.

STAVROPOULOS, G.g.; ZABANIOTOU, A.a.. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 82, n. 1-2, p.79-85, jul. 2005.

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; 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.

VICTOR, Priscilla Araújo. **Compósitos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina**. Dissertação (Mestrado), UnB. Brasília, 2014.

WIDSTEN, Petri et al. Citric acid crosslinking of paper products for improved high-humidity performance. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 101, p.998-1004, jan. 2014

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

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.

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; 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.

## APÊNDICE

### APÊNDICE 1 - CÁLCULOS DE MASSAS DE PARTÍCULA E DE ADESIVO PARA OS PAINÉIS

- Densidade desejada do painel:  $D$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).
- Volume desejado do painel:  $V$  ( $\text{cm}^3$ )

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: deseja-se um painel de volume 15 cm x 15 cm x 1 cm, faz-se o cálculo para 17 cm x 17 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)

$$MC = V \times D \quad (\text{Equação 5})$$

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

$$MS = (MC \times 100) / (100+A) \quad (\text{Equação 6})$$

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

$$MA = MC - MS \quad (\text{Equação 7})$$

- Massa de solvente do adesivo:  $M$  (g)

$$M = \left[ \frac{MA}{(S/100)} \right] - MA \quad (\text{Equação 8})$$

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

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

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

$$MT = MU + MA + M \quad (\text{Equação 10})$$

Faz-se necessário ainda acrescentar uma porcentagem de perda de massa de partícula e de resina por colchão, considerando as perdas no processo.

#### APÊNDICE 2: EXEMPLO DE FICHA COM DADOS DE PREPARAÇÃO DOS PAINÉIS

<b>Identificação da Chapa</b>	<b>F</b>		
<b>Tratamento:</b>	<b>AC:T (1:1)</b>		
<b>Tipo de partícula:</b>	<b><i>Eucalipto</i></b>		
<b>Umidade da partícula (%):</b>	8,13		
<b>Quantidade de resina (%):</b>	<b>18</b>		
<b>Quantidade de sólidos da resina(%):</b>	100		
<b>Densidade da chapa (g/cm<sup>3</sup>):</b>	0,8		
<b>Largura da chapa (cm):</b>	26		
<b>Comprimento da chapa (cm):</b>	28	esp.barra ferro:10 mm	
<b>Espessura da chapa (cm):</b>	1	esp. chapa metálica:3 mm	
<b>Perda prevista (g):</b>	7		
<b>Preparação do colchão</b>		<b>Para Misturador</b>	<b>2 painéis</b>
		<b>(Perda)</b>	
<b>Volume da chapa (cm<sup>3</sup>):</b>	728	728	1456,00
<b>Peso da chapa seca (g):</b>	582	582	1164,80
<b>Peso das partículas secas (g):</b>	494	528	1056,22
<b>Peso de sólidos da resina (g):</b>	89	95	190,12
<b>Peso de resina (g):</b>	89	<b>95</b>	190,12
<b>Peso das partículas úmidas (g):</b>	534	<b>571</b>	1142,09
<b>Peso do colchão (g):</b>	623	666	1332,21

Considerando que a resina é constituída por dois materiais sólidos, o peso de sólidos da resina para o misturador onde marca 95 g se divide na verdade em: 47,5 g de Ácido cítrico + 47,5 g de Tanino.

#### APÊNDICE 3: DADOS BRUTOS PARA CÁLCULO DE DENSIDADE APARENTE

	<b>Massa (g)</b>	<b>E (cm)</b>	<b>L1 (cm)</b>	<b>L2 (cm)</b>	<b>V (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>d (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>A1</b>	11,7	1,026	4,079	4,042	16,916	0,692
<b>A2</b>	12,5	1,013	4,063	4,067	16,739	0,747
<b>A3</b>	12,2	1,009	4,062	4,029	16,513	0,739
<b>A4</b>	13,2	1,008	4,034	4,066	16,533	0,798
<b>A5</b>	13,7	1,016	4,065	4,065	16,789	0,816
<b>A6</b>	10,21	1,22	4,073	4,049	20,120	0,507
<b>A7</b>	10,31	1,19	4,052	4,048	19,519	0,528

<b>A8</b>	10,12	1,3	4,063	4,066	21,476	0,471
<b>A9</b>	10,09	1,22	4,04	4,06	20,011	0,504
<b>B1</b>	12,5	0,974	4,072	4,077	16,170	0,773
<b>B2</b>	11,8	0,975	4,061	4,082	16,163	0,730
<b>B3</b>	12,3	0,964	4,07	3,996	15,678	0,785
<b>B4</b>	11,9	1,005	4,067	4,029	16,468	0,723
<b>B5</b>	12,4	0,98	4,061	3,967	15,788	0,785
<b>B6</b>	9,63	1,25	4,07	4,088	20,798	0,463
<b>B7</b>	9,59	1,36	4,083	4,074	22,622	0,424
<b>B8</b>	9,71	1,25	4,057	4,07	20,640	0,470
<b>B9</b>	9,61	1,3	4,073	4,011	21,238	0,452
<b>C1</b>	12	0,954	4,039	4,069	15,679	0,765
<b>C2</b>	11,9	0,965	4,07	4,026	15,812	0,753
<b>C3</b>	11,3	0,959	4,038	4,008	15,521	0,728
<b>D1</b>	11,3	1,032	4,058	4,044	16,936	0,667
<b>D2</b>	11,9	1,032	3,941	4,078	16,586	0,717
<b>D3</b>	11,2	1,031	4,038	3,88	16,153	0,693
<b>D4</b>	11,8	1,024	4,056	4,048	16,813	0,702
<b>D5</b>	12,3	1,051	4,066	4,068	17,384	0,708
<b>D6</b>	10,27	1,22	4,062	4,013	19,887	0,516
<b>D7</b>	10,33	1,15	4,039	3,932	18,264	0,566
<b>D8</b>	10,39	1,21	4,076	4,076	20,103	0,517
<b>D9</b>	10,25	1,24	4,08	4,072	20,601	0,498
<b>E1</b>	13,6	1,259	4,047	4,04	20,584	0,661
<b>E2</b>	13,3	1,263	4,071	4,038	20,762	0,641
<b>E3</b>	14,3	1,263	4,079	4,066	20,947	0,683
<b>E4</b>	14,4	1,269	4,026	3,876	19,802	0,727
<b>E5</b>	12,9	1,27	4,059	4,043	20,841	0,619
<b>E6</b>	11,91	1,18	4,068	4,072	19,547	0,609
<b>E7</b>	11,71	1,2	4,079	4,074	19,941	0,587
<b>E8</b>	11,84	1,17	4,084	3,935	18,803	0,630

<b>E9</b>	11,62	1,18	4,069	4,064	19,513	0,596
<b>F1</b>	13,6	1,259	4,036	3,933	19,985	0,681
<b>F2</b>	13,3	1,263	4,054	4,048	20,727	0,642
<b>F3</b>	14,3	1,263	4,042	4,027	20,558	0,696
<b>F4</b>	14,4	1,269	4,059	4,032	20,768	0,693
<b>F5</b>	12,9	1,27	4,031	4,044	20,703	0,623
<b>F6</b>	14,8	1,255	4,028	4,039	20,418	0,725
<b>F7</b>	13,2	1,279	4,053	4,028	20,880	0,632
<b>F8</b>	14	1,245	4,025	4,039	20,240	0,692
<b>F9</b>	14,2	1,274	4,029	4,055	20,814	0,682

E: Espessura; L1: Largura; L2: Comprimento; V: Volume; d: Densidade

#### APÊNDICE 4: DADOS BRUTOS PARA CÁLCULO DE RESISTÊNCIA A TP

	<b>Massa (g)</b>	<b>E (cm)</b>	<b>L1 (cm)</b>	<b>L2 (cm)</b>	<b>Área (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Carga (kgf)</b>	<b>TP (MPa)</b>
<b>A6</b>	10,21	1,22	4,07	4,05	16,49	122,3	0,73
<b>A7</b>	10,31	1,19	4,05	4,05	16,40	123,7	0,74
<b>A8</b>	10,12	1,30	4,06	4,07	16,52	125,2	0,74
<b>A9</b>	10,09	1,22	4,04	4,06	16,40	116,1	0,69
<b>B6</b>	9,63	1,25	4,07	4,09	16,64	173,1	1,02
<b>B7</b>	9,59	1,36	4,08	4,07	16,63	159,8	0,94
<b>B8</b>	9,71	1,25	4,06	4,07	16,51	137,7	0,82
<b>B9</b>	9,61	1,30	4,07	4,01	16,34	144,3	0,87
<b>D6</b>	10,27	1,22	4,06	4,01	16,30	98,8	0,59
<b>D7</b>	10,33	1,15	4,04	3,93	15,88	110,7	0,68
<b>D8</b>	10,39	1,21	4,08	4,08	16,61	120,9	0,71
<b>D9</b>	10,25	1,24	4,08	4,07	16,61	122,6	0,72
<b>F6</b>	12,77	2,17	5,01	5,02	25,14	107,8	0,42

<b>F7</b>	12,7	2,08	5,02	4,99	25,03	96,8	0,38
<b>F8</b>	12,98	1,97	4,09	5,03	20,54	72,9	0,35
<b>F9</b>	12,81	2,00	4,98	5,02	25,00	65,9	0,26

E: Espessura; L1: Largura; L2: Comprimento

#### APÊNDICE 5: ELEVAÇÃO DA TEMPERATURA AO LONGO DA Prensagem

<b>TEMPO</b>	<b>TA (°C)</b>	<b>TB (°C)</b>	<b>TC (°C)</b>	<b>TD (°C)</b>	<b>TE (°C)</b>	<b>TF1 (°C)</b>	<b>TF2 (°C)</b>
<b>00:00</b>	-	-	-	70	84,5	98,8	62,7
<b>00:30</b>	-	-	-	102	120,8	114,5	91,2
<b>01:00</b>	-	154	148	123,9	131,5	122,9	105,3
<b>01:30</b>	-	163	157	139,3	139,4	128,9	121,5
<b>02:00</b>	-	169	166	149,3	146,3	134,5	132
<b>02:30</b>	-	175	172	157	-	140,2	141,7
<b>03:00</b>	-	180	177	163	150,1	144,3	148,1
<b>03:30</b>	-	184	180	167	154,6	148	154,4
<b>04:00</b>	-	186	183	170	158	151,4	159
<b>04:30</b>	-	189	-	173	162	154,3	163
<b>05:00</b>	157	192	188	176	164	156	167
<b>05:30</b>	158	195	189	177	167	158	171
<b>06:00</b>	161	198	190	178	169	159	174
<b>06:30</b>	160	201	192	180	171	160	177
<b>07:00</b>	162	203	194	180	173	162	179
<b>07:30</b>	163	207	195	180	175	163	181
<b>08:00</b>	164	208	197	181	176	164	182
<b>08:30</b>	166	210	199	181	177	165	183
<b>09:00</b>	167	211	201	182	178	167	185
<b>09:30</b>	168	212	202	181	180	168	186
<b>10:00</b>	169	213	203	182	180	170	186
<b>P (psi)</b>	4500	6200	5200	8600	5400	> 100000	>100000

Os valores não informados correspondem a momentos em que o voltímetro desligou ou apresentou algum problema, impossibilitando sua leitura. O painel F1 permaneceu sobre

prensagem por mais 4 minutos até que a temperatura de 180 °C fosse atingida. As pressões para F1 e F2 ultrapassaram a escala da marcação na prensa e, portanto não puderam ser anotadas com precisão.