

**Aplicação de ácido cítrico em painéis de partículas de
média densidade de *Pinus* sp.**

Rafael Romão Rodrigues – 11/0151569

FACULDADE DE TECNOLOGIA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



Universidade de Brasília – UnB

Departamento de Engenharia Florestal

**Aplicação de ácido cítrico em painéis de partículas de
média densidade de *Pinus* sp.**

Rafael Romão Rodrigues – 11/0151569

Brasília, DF.

Dezembro de 2019.

Universidade de Brasília – UnB
Departamento de Engenharia Florestal

**Aplicação de ácido cítrico em painéis de partículas de
média densidade de *Pinus* sp.**

Rafael Romão Rodrigues

Orientador: Professor Dr. Divino Eterno Teixeira

Trabalho apresentado ao Departamento
de Engenharia Florestal da UnB como
exigência para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Florestal.

Brasília, DF.

Dezembro de 2019.



Universidade de Brasília – UnB

Departamento de Engenharia Florestal

Aplicação de ácido cítrico em painéis de partículas de média densidade de *Pinus* sp.

Estudante: Rafael Romão Rodrigues

Matrícula: 11/0151569

Orientador: Prof. Dr. Divino Eterno Teixeira

Menção: SS

Prof. Dr. Divino Eterno Teixeira
Serviço Florestal Brasileiro
Laboratório de Produtos Florestais
Orientador

Profa. Dra. Mirian de Almeida Costa
Universidade de Brasília - UnB
Departamento de Engenharia Florestal
Membro da Banca

Ana Paula Diniz Nakamura
Serviço Florestal Brasileiro
Laboratório de Produtos Florestais
Membro da Banca

Brasília, DF

Dezembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Chegou o grande momento que por muito tempo eu acreditei que não fosse capaz de alcançar e, agora que estou aqui, vou desfrutá-lo com muito orgulho.

Começo agradecendo ao acaso da natureza por estar vivo, repleto de privilégios e pessoas maravilhosas ao meu redor, que contribuíram para que essa etapa da caminhada fosse completa. Agradeço a mim mesmo, por ter mostrado forças em momentos que ela não existia, e apresentar capacidade de sair das profundezas onde dava-se tudo como perdido. Sou um vitorioso.

Agradeço minha mãe, Anice, minha rainha. A mulher que mais admiro no universo, simples, humilde, batalhadora. Tenho certeza que assim que acorda suas forças são destinadas para que eu seja uma pessoa melhor e feliz, em cada pequeno ato por ela realizado. Não há forma de retribuir tudo o que a senhora fez e faz por mim. Te amo e espero num futuro próximo ajuda-la de alguma forma.

Agradeço ao meu pai, Marcelo, exemplo para mim. Desde a minha concepção não mediu esforços para me dar a melhor educação, não só educacional/acadêmica, mas como para com o próximo, a ter respeito. Se eu sou quem sou hoje é por sua causa, e serei eternamente grato. Espero algum dia te orgulhar.

Aos meus eternos amigos, Brodins, os outros seis dos sete anões, Danilo “Denide”, Gabriel “TX.”, João “Joãozin”, José “Xocere”, Matheus “Matcholas” e Wagner “Wawa”. Obrigado por todo apoio e segurança passados, conselhos e broncas, muito obrigado por me aguentarem quando eu estava caído, vocês estiveram comigo nos meus piores momentos, onde para mim estava tudo perdido. Um obrigado especial ao meu irmão que “eu não tive”, Matheus “Matcholas” Fuente, comigo nessa vida louca desde o ensino fundamental e trilhando sempre um caminho próximo, tu é fera!

À minha namorada Annie, por todos os momentos, dicas e ensinamentos, tanto pessoais quanto acadêmicos, te admiro demais, que mulher, meus amigos! Longe ou perto, mas sempre juntos, obrigado por tudo.

À minha irmã, Lua, sim, minha cadela. Companheira para todos os momentos, sem julgamento e comigo desde o início da graduação, por onde passei por muitos altos e baixos. Sem sua presença não sei se teria chegado até aqui.

Ao professor Anderson Marcos, do Departamento de Engenharia Florestal, que me acolheu no meu pior momento acadêmico e abriu as portas para trabalhar com ele, o que representou para mim o início da minha recuperação. Serei eternamente grato.

Ao professor José Roberto, do Departamento de Engenharia Florestal, por me incluir em projetos ligados à conservação do Cerrado, pelas viagens e por todos aprendizados, muito obrigado.

Ao meu orientador, Divino Eterno, por me ensinar cada etapa dos processos tecnológicos relacionados à pesquisa em madeira. Obrigado pela paciência e compreensão. À Ana Nakamura, por me acompanhar desde o PIBIC, sempre com paciência de me ensinar as nuances sobre a utilização do ácido cítrico na produção de painéis.

Ao João Evangelista, Greg, Peter, Luciano, Ricardo, Júnior, Francisco e todos os outros funcionários do Laboratório de Pesquisas Florestais e Departamento de Engenharia Florestal da UnB que me auxiliaram durante as pesquisas realizadas.

A todos os amigos e colegas que fiz durante a graduação, que contribuíram de alguma forma durante esse período para o meu crescimento profissional e pessoal. Serei eternamente grato.

RESUMO

A aplicação do ácido cítrico no tratamento de partículas em painéis particulados pode funcionar como agente hidrofóbico e catalisador. Sendo assim, teoricamente, o ácido cítrico pode substituir (totalmente ou em parte) dois aditivos de alto custo: catalisador e parafina. O estudo teve como objetivo principal avaliar a viabilidade de utilização de ácido cítrico como agente hidrofóbico e catalisador em painéis de partícula de média densidade (MDP) de *Pinus* sp., colados com ureia formaldeído (UF) e tanino formaldeído (TF). Estudou-se o efeito da adição de ácido cítrico e/ou catalisador, a partir de ensaios de caracterização física e mecânica dos painéis. A madeira de *Pinus* sp. foi seccionada e triturada para a confecção de painéis de 28 x 26 cm, prensados em prensas hidráulicas e posteriormente acondicionados em uma sala de climatização. Foram confeccionados corpos de prova para o ensaio de resistência a flexão estática e tração perpendicular, além dos ensaios de inchamento em espessura e absorção de água, densidade e teor de umidade. Os tratamentos com 15% de ureia-formaldeído e 2% de ácido cítrico das Etapas I e II apresentaram resultados positivos quanto as propriedades físicas, com 0,67 e 0,80 N/mm² de TP, 26,76 e 11,49 N/mm² de MOR e 2534 e 1495 N/mm² de MOE, atingindo o requisito mínimo para painéis P2 segundo a norma 14810-2 (2013), o que não aconteceu com as propriedades físicas. A adição de ácido cítrico resultou em melhoras nas propriedades mecânicas dos painéis colados com ureia-formaldeído (UF), apresentando-se como um possível substituto do catalisador sulfato de amônio.

Palavras-chave: ácido cítrico, *Pinus* sp., adesivo bioderivado, MDP, ureia-formaldeído, propriedade física, propriedade mecânica.

ABSTRACT

Theoretically the application of citric acid in particle treatment on particleboards work as a hydrophobic and catalyst agent. Thus, theoretically, citric acid can replace (totally or in part) three high cost additives: catalyst, paraffin and biocidal agents. The main objective of the study was to evaluate the viability of using citric acid as a hydrophobic agent in medium density particleboard (MDP) made of *Pinus* sp., glued with urea formaldehyde (UF) and tannin formaldehyde (TN). The research evaluated the effect of the addition of citric acid and/or catalyst varying the panels' density, from physical and mechanical characterization tests. Sectioned and grounded the wood of *Pinus* sp. to make panels of 28 x 26 cm, pressed into hydraulic presses and then stored in a climatization room and testing on static bending and perpendicular tensile strength, as well as the thickness swelling and water absorption, density and humidity content. The treatments with 15% of urea formaldehyde and 2% of citric acid from Stages I and II showed positive results in terms of physical properties, with 0.67 and 0.80 N / mm² of TP, 26.76 and 11.49 N/ mm² of MOR and 2534 and 1495 N / mm² of MOE, meeting the minimum requirement for P2 panels according to NBR 14810-2 (2013), which did not occur with the physical characteristics. The addition of citric acid resulted in improvements in the mechanical properties of urea-formaldehyde (UF) bonded panels as a possible substitute for the ammonium sulfate catalyst.

Key words: citric acid, *Pinus* sp., bioderivated glue, MDP, urea formaldehyde, physical property, mechanical property.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção brasileira na produção de Painéis de Madeira Reconstituída. Fonte: IBÁ - 2019.	15
Figura 2 - Fórmula molecular do Ácido Cítrico. Fonte: https://www.greenme.com.br	21
Figura 3 - Ácido Cítrico Anidro em sua forma cristalina.	25
Figura 4 - Aparelho viscosímetro Brookfield LVDV-I Prime utilizado na análise da viscosidade e tempo de gelatinização.	26
Figura 5 - Equipamento BEZNER com lâminas faqueadoras (esquerda) e flakes produzidos na máquina (direita).	27
Figura 6 - Moinho de martelo presente na carpintaria do LPF (esquerda) e partículas produzidas no equipamento (direita).	27
Figura 7 - Misturador de alumínio presente no galpão de engenharia do LPF (esquerda) e pistola de ar comprimido com regulador de pressão (direita).	28
Figura 8 - Prensa hidráulica INDUMEC (esquerda) e prensa hidráulica Wabash (direita) utilizadas nas prensagens à frio e à quente, respectivamente.	29
Figura 9 - Esquema de corte dos painéis MDP. 1 = IE/AA - inchamento em espessura e absorção de água; 2 = TU - teor de umidade; 3 = FE - flexão estática; 4 = TP - tração perpendicular. Pontilhados (1 e 2) foram retirados de 3 após o ensaio de flexão estática.	30
Figura 10 - Relógio comparador utilizado na medição das espessuras dos corpos de prova.	31
Figura 11 - Recipientes com corpos de prova imersos em água durante os ensaios de inchamento em espessura e absorção de água.	32
Figura 12 - Máquina de ensaios do LPF durante o teste mecânico de flexão estática.	33
Figura 13 - Corpo de prova ensaiado no teste mecânico de tração na linha de cola.	34
Figura 14 - Comportamento da viscosidade dos tratamentos à base de UF ao longo do tempo.	35
Figura 15 - Comportamento da viscosidade dos tratamentos à base de TN ao longo do tempo.	36
Figura 16 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) para análise da densidade aparente (12% de umidade) dos tratamentos. (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (II) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.	44
Figura 17 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao ensaio de inchamento em espessura 2 horas e 24 horas. Linha pontilhada representa a norma ABNT	

14810-2 (2013). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (I) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.....	45
Figura 18 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao ensaio de absorção de água 2 horas e 24 horas. (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (I) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.....	46
Figura 19 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao ensaio de tração perpendicular na linha de cola, e posterior classificação de Tukey, a 5% de significância. Linha pontilhada representa a norma NBR 14810-2 (2013) para painéis P2 (0,40 N/mm ²). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (I) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.	48
Figura 20 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) do módulo de ruptura e classificação de Tukey, a 5% de significância. Linha pontilhada representa a norma NBR 14810-2 (2013) para painéis P2 (11 N/mm ²). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (I) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.	49
Figura 21 - Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao módulo de elasticidade, e posterior classificação de Tukey. . Linha pontilhada representa a norma NBR 14810-2 (2013) para painéis P2 (1800 N/mm ²). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (I) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de painéis particulados, segundo a norma ABNT NBR 14810-2 (2013).....	18
Tabela 2 - Formulação da resina à base de tanino, desenvolvida por Santana & Teixeira (1996).....	21
Tabela 3 - Formulações adesivas dos seis tratamentos estudados na primeira parte da pesquisa.....	23
Tabela 4 - Formulações adesivas dos tratamentos estudados na segunda etapa da pesquisa.	24
Tabela 5 - Médias das densidades aparentes (a 12% de umidade) diferenciadas estatisticamente pelo teste de Tukey, à 5% de significância.	38
Tabela 6 - Médias estimadas pela ANCOVA e erros padrões encontrados nos testes físicos de IE/AA para 2 e 24 horas em água.....	39
Tabela 7 - Valores médios encontrados pela ANCOVA após o ensaio de resistência a tração perpendicular e seus erros padrões.....	40
Tabela 8 - Valores médios estimados pela ANCOVA para resistência a tração perpendicular quanto ao tipo de cola.	41
Tabela 9 - Médias e erros estimados pela ANCOVA para a resistência a flexão estática e módulo de elasticidade.....	42
Tabela 10 - ANCOVA realizada em MOR e MOE, com seus respectivos erros padrões.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA Análise de variância

AC Ácido cítrico

CCA Arseniato de Cobre Cromatado

CCB Borato de Cobre Cromatado

cP Centipoise

HB Chapa de fibra

HDF Painel de fibra de alta densidade

LPF Laboratório de Produtos Florestais

MDF Painel de fibra de média densidade

MDP Painel de partícula de média densidade

TN Tanino-formaldeído

UF Ureia-formaldeído

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivos específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Painéis de madeira reconstituída.....	17
3.2. Adesivo ureia-formaldeído (UF)	19
3.3. Adesivo Tanino Formaldeído (TN).....	20
3.4. Ácido cítrico (AC).....	21
4. MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1. Local de realização do projeto.....	23
4.2. Tratamentos estudados	23
4.2.1. Etapa I	23
4.2.2. Etapa II	24
4.3. Caracterização dos adesivos.....	24
4.4. Preparação dos painéis	26
4.5. Caracterização física.....	30
4.5.1. Teor de umidade.....	30
4.5.2. Densidade aparente (à 12% de umidade).....	30
4.5.3. Inchamento em espessura e absorção de água	31
4.6. Caracterização mecânica.....	32
4.6.1. Resistência à flexão estática	32
4.6.2. Resistência à tração perpendicular	34
4.7. Delineamento experimental	35
5. Resultados e discussão	35
5.1. Análise dos adesivos	35
5.2. Etapa I	37
5.2.1. Densidade aparente.....	37
5.2.2. Propriedades físicas – Inchamento em espessura e absorção de água.....	38
5.2.3. Propriedades mecânicas.....	40
5.3. Etapa II.....	43
5.3.1. Densidade aparente.....	43
5.3.2. Teor de umidade.....	44
5.3.3. Propriedades físicas – Inchamento em espessura e absorção de água.....	45
5.3.4. Propriedades mecânicas.....	47

6. Conclusões e recomendações	51
Referências bibliográficas	52
APÊNDICES	55

1. INTRODUÇÃO

Os produtos à base de partículas e fibras apresentam, atualmente, a maior produção mundial, estando à frente do grupo de laminados e compensados juntos. Neste grupo estão inclusos o MDP (Painel de Partículas de Média Densidade), MDF/HDF (Painel de Fibras de Média/Alta Densidade) e o HB (Chapas de Fibras). O Brasil ocupa posição de destaque na indústria destes painéis e em 2018 encontrava-se na oitava colocação no ranking mundial (Figura 1), com uma produção de aproximadamente 8,2 milhões de m³, representando um aumento de 2,8% em relação à 2017. Os MDP's, mais especificamente, apresentaram um aumento de 3,4% em sua produção, sendo sua principal destinação o mercado interno (84% da produção) (IBÁ, 2019).

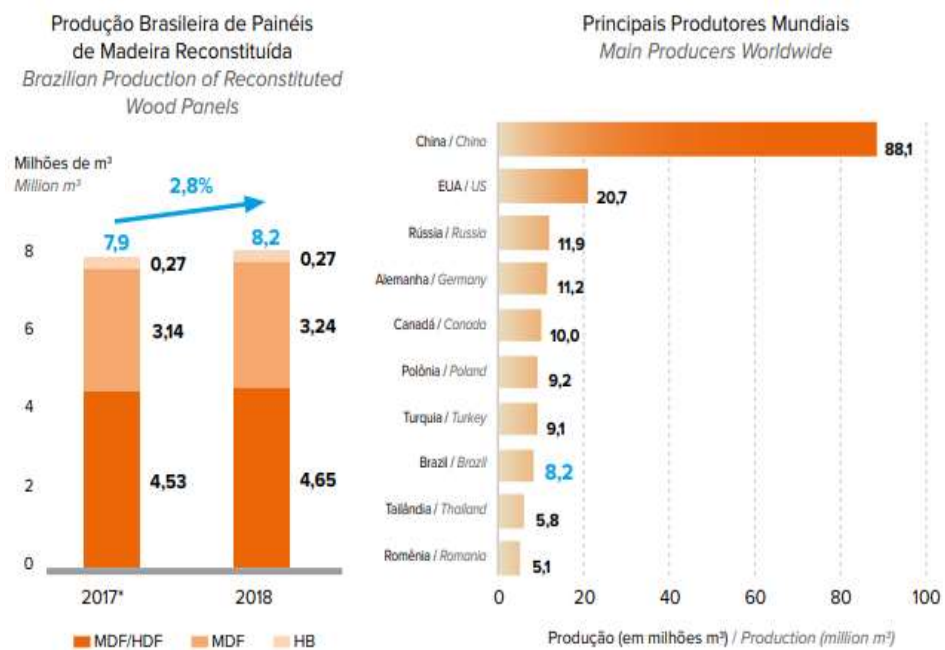


Figura 1 – Produção brasileira na produção de Painéis de Madeira Reconstituída. Fonte: IBÁ - 2019.

O MDP é amplamente utilizado na indústria moveleira e marcenaria, na produção de móveis residenciais e comerciais de linhas retas, dadas as suas características de confecção. Estes produtos são destinados majoritariamente para a fabricação de portas retas, laterais de móveis, prateleiras, divisórias, tampos retos, tampos pós-formados, base superior e inferior e frentes e laterais de gaveta. É importante que tanto as faces como todas as bordas do painel sejam cobertas com

acabamento, mesmo as bordas ou faces não aparentes, para garantir uma utilização de qualidade (IBÁ, 2019).

Entre as vantagens dos painéis de partículas em relação à madeira maciça pode-se citar o maior aproveitamento da madeira, possibilidade de uso de resíduos agroindustriais e a alta versatilidade, uma vez que suas propriedades e dimensões podem ser ajustadas durante a produção para atender diversos usos. Durante a confecção podem ainda ser aplicados aditivos para a melhoria das propriedades físicas e mecânicas, tais como: a parafina como agente hidrofóbico, reduzindo a absorção de água e inchamento em espessura; agentes biocidas para a melhoria da resistência à biodeterioração e catalisadores com o objetivo de acelerar a cura do adesivo.

Tais aditivos, apesar de aplicados em quantidades muito baixas, são caros e alguns apresentam potencial carcinogênico, como é caso da parafina, substância de origem não-renovável, que libera gases contendo benzeno e tolueno quando submetida à altas temperaturas (IBÁ, 2019).

Com relação aos aditivos biocidas, podem ser aplicados junto à cola substâncias preservantes, tais como CCA (Arseniato de Cobre Cromatado) e CCB (Borato de Cobre Cromatado), no entanto, a aplicação destes produtos é questionável quanto à toxicidade, uma vez que são lixiviados para o meio ambiente (VIDAL et al., 2015).

Os catalisadores também são insumos obrigatoriamente usados na confecção de painéis com UF, pois aceleram a cura do adesivo pela redução do pH. Estes produtos têm alto valor agregado, e quanto menor a proporção aplicada, maior a economia na produção de painéis.

Alguns estudos indicam que o ácido cítrico aplicado à madeira ou em painéis particulados pode reduzir a higroscopicidade do material e a susceptibilidade ao ataque de fungos. Também é possível inferir que a aplicação de resinas que têm a cura acelerada pela redução do pH, quando aspergidas sobre partículas tratadas com um ácido, polimerizem mais rápido, reduzindo assim a necessidade de catalisadores. Com relação à parafina, CCA e CCB, e catalisadores, o AC apresenta algumas vantagens, tais como: baixo custo, ampla produção pela indústria alimentícia, não toxicidade e origem renovável (UMEMURA et al., 2012).

Feitas estas considerações, é possível que a aplicação do AC no tratamento de partículas em painéis particulados funcione como agente preservante e hidrofóbico.

Sendo assim, teoricamente, o AC pode substituir (totalmente ou em parte) três aditivos de alto custo: catalisador, parafina e agentes biocidas.

2. OBJETIVOS

Esse estudo teve como principal objetivo avaliar a viabilidade da utilização de ácido cítrico como agente hidrofóbico e catalisador em painéis de partícula de média densidade (MDP) de *Pinus* sp., colados com ureia-formaldeído (UF) e tanino-formaldeído (TN).

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar a capacidade adesiva e hidrofóbica do ácido cítrico aplicado em painéis particulados de *Pinus* sp. a partir de caracterizações físico-mecânicas dos mesmos.
- Determinar a influência da adição do AC sobre o tempo de gelatinização/cura das resinas, tendo em vista a proposição das melhores proporções AC:resinas.
- Definir os melhores teores de ácido cítrico, a partir da avaliação de painéis produzidos.
- Avaliar o efeito da densidade nas propriedades dos painéis.
- Avaliar as interações entre resina e aditivos (AC e catalisador) no processo de cura da resina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Painéis de madeira reconstituída

Os painéis de madeira reconstituída são elementos de madeira como lâminas, sarrafos, partículas e fibras, obtidos a partir da madeira sólida, convertida em partes menores, e aglutinados com adesivos, sob ação de pressão e temperatura. (IWAKIRI, 2005; MATTOS et al., 2008). Por serem formados por dois ou mais materiais a nível macroscópico, são denominados compósitos. E por serem compostos por materiais de origem vegetal, podem também ser chamados de compósitos lignocelulósicos.

O MDP é um tipo de painel de partículas, considerado uma versão melhorada do antigo aglomerado que utiliza partículas de baixa granulometria e é muito usado em ambientes internos, na confecção de móveis retilíneos. De acordo com a norma

brasileira ABNT NBR 14810-2 (2013), os painéis considerados de média densidade devem ter densidades entre 551 kg/m^3 a 750 kg/m^3 e são definidos como:

“produto em forma de painel, variando de 3 mm a 50 mm de espessura, constituído por partículas de madeira aglomeradas com resinas naturais e sintéticas, termofixas, sob ação da pressão e calor. A geometria das partículas e sua homogeneidade, os tipos de adesivos, a densidade e os processos de fabricação podem ser modificados para produzir produtos adequados aos usos e fins específicos. Durante o processo de fabricação podem ainda ser incorporados aditivos para prover características específicas.”

Outras normas internacionais definem como densidade ideal uma faixa entre 600 kg/m^3 a 800 kg/m^3 (CS 236-66, 1968) e 640 kg/m^3 a 800 kg/m^3 (ANSI A208.1, 1999). A norma brasileira define também terminologias para painéis de partículas (Tabela 1), bem como métodos de ensaios e requisitos para comercialização de painéis deste tipo, conforme o uso final.

Tabela 1 - Classificação de painéis particulados, segundo a norma ABNT NBR 14810-2 (2013).

Tipo	Uso
P2	Painéis não estruturais, uso interno em condições secas.
P3	Painéis não estruturais, uso em condições úmidas.
P4	Painéis estruturais, uso em condições secas.
P5	Painéis estruturais, uso em condições úmidas.
P6	Painéis estruturais, uso em condições severas de carga, ambientes secos.
P7	Painéis estruturais, uso em condições severas de carga, ambientes úmidos.

A produção brasileira de MDP utiliza como matéria prima essencialmente partículas de pinus ou eucalipto e resinas sintéticas termofixas a base de formaldeído, sendo a principal a UF, devido ao baixo custo, boa resistência à umidade, coloração clara e cura rápida. Como desvantagens pode-se citar: baixa resistência a ambientes quentes e úmidos, baixa resistência à deterioração e curta vida útil no seu estado líquido (NASCIMENTO et al., 2015). Também, na produção de MDP, podem ser

incluídos aditivos visando a melhoria das propriedades físico-mecânicas, sendo os principais: parafina como agente hidrofóbico, produtos biocidas e agentes antichamas.

A parafina é o agente hidrofóbico mais usado na indústria, geralmente é aplicada na proporção máxima de 1,5% sobre a massa seca de partículas, pois em maior quantidade não acarreta melhorias na resistência à umidade e prejudica a adesão entre as partículas e a resistência do material. A parafina reage quimicamente com a madeira, ocupando os sítios higroscópicos OH (MOSLEMI, 1974).

3.2. Adesivo ureia-formaldeído (UF)

A polimerização pela resina UF ocorre inicialmente por reações de metilolação, seguida por condensação. Assim como em outras resinas termofixas, a UF também é um agente de reticulação polimérica que causa um processo no qual ocorre a interligação de cadeias poliméricas por ligações covalentes. Este processo é chamado de *crosslinking* ou ligação cruzada (STEVENS, 1999). Como resultado, são geradas cadeias poliméricas de maior peso molecular, as macromoléculas, o que torna o polímero insolúvel em água. O peso molecular também tem influência sobre as propriedades mecânicas de materiais, pois quanto maior o peso molecular maior a resistência (MANO & MENDES, 1999). Outra consequência da reticulação é a perda da fluidez das cadeias poliméricas que se tornam rígidas, tornando-se polímeros termorrígidos (STEVENS, 1999).

A aplicação da resina UF em painéis MDP, no geral ocorre sob a concentração de 8% a 15% (em relação à massa seca de partículas) e as temperaturas de cura variam entre 130°C a 200°C. A cura do adesivo, ou seja, sua polimerização, é acelerada por alguns fatores entre eles o baixo pH e altas temperaturas.

Apesar da madeira possuir acidez natural, o que em contato com a UF acelera a cura, isto não é suficiente para a polimerização da resina em tempo desejável, portanto podem ser aplicadas substâncias catalisadoras com o objetivo de reduzir ainda mais o pH. Os catalisadores mais utilizados na indústria de painéis são o sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e o cloreto de amônio (NH₄Cl). No entanto, o cloreto é restringido em vários países, devido a liberação de clorados quando incinerados (MEYER, 1974; MOSLEMI, 1979).

3.3. Adesivo Tanino Formaldeído (TN)

Os taninos são compostos fenólicos, naturais, amplamente encontrados na natureza e utilizados desde a antiguidade pelo ser humano. São classificados em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensáveis. Este segundo grupo é o de maior interesse comercial e aplicação industrial como adesivos, representando 90% da produção de taninos (ALMEIDA, 2010). Os taninos condensados apresentam ampla distribuição, sendo encontrados na casca de todas as folhosas e coníferas examinadas (HERGERT, 1989). O fato de se encontrarem nas cascas de árvores representa uma vantagem, pois no Brasil estas são retiradas antes do processamento industrial da madeira. Conforme Carneiro et al. (2004), os taninos condensados são extraídos principalmente das espécies acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) e quebracho (*Schinopsis* sp.).

O desenvolvimento de adesivos a base de tanino versa da década de 50 e a aplicação destes em painéis de madeira reconstituída iniciou-se na década de 80 com crescente uso desde então, inclusive com produção em escala comercial em alguns países. Segundo Almeida (2010), adesivos tanino-formaldeído apresentam como vantagens a alta disponibilidade na natureza, produção de painéis com boa resistência à água e o menor tempo de cura do que resinas fenólicas, o que pode representar a redução do tempo de prensagem. Este último fator, no entanto, deve ser controlado, uma vez que a cura muito rápida do adesivo pode gerar defeitos na colagem.

O pH está entre os fatores que mais afetam a cura de resinas tanino-formaldeído, sendo um parâmetro importante a ser controlado. Segundo Mori et al. (1999) o aumento do pH acelera o endurecimento do extrato tânico sendo aconselhável a aplicação do adesivo em pH ácido. Santana & Teixeira (1996), no desenvolvimento de adesivo a base de tanino, aplicaram ácido acético glacial na formulação de resina com o objetivo de reduzir o pH e controlar a cura. Estes autores desenvolveram resina de tanino com a composição descrita na Tabela 2, para aplicação em aglomerados de bagaço de cana. No estudo em questão foi constatado que os painéis com 12% do adesivo apresentaram propriedades físico-mecânicas que atenderam aos parâmetros da norma utilizada como referência, DIN 68761-1 (1961).

Tabela 2 - Formulação da resina à base de tanino, desenvolvida por Santana & Teixeira (1996).

Componentes	Peso por massa
Tanino (pós seco)	100,0
Água	116,0
NaOH (25%)	25,0
Ácido acético glacial	5,8
Paraformaldeído	16,0

3.4. Ácido cítrico (AC)

O ácido cítrico (AC), de fórmula molecular ($C_6H_8O_7$) (Figura 2) é um ácido orgânico fraco, encontrado em frutas comumente consumidas no dia a dia como limão e laranja, classificados como citrinos. Pertence ao grupo dos ácidos policarboxílicos, polares, por conter três carboxilas (- COOH), grupos funcionais que dão características de ácido à molécula.

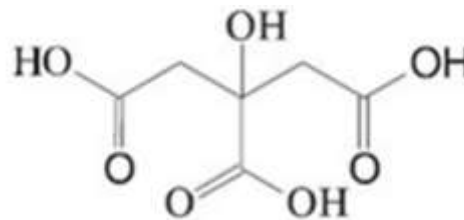


Figura 2 - Fórmula molecular do Ácido Cítrico. Fonte: <https://www.greenme.com.br>.

Sua acidez de (pKa) equivale a $pK_{a1} = 3,15$, $pK_{a2} = 4,77$ e $pK_{a3} = 6,40$, além de apresentar temperatura de composição de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém, quando aquecido acima desta, se decompõe produzindo dióxido de carbono e água. Sua solubilidade em água é de $133\text{g}/100\text{ml}$. Sua comercialização é feita em forma de sólido branco e cristalino, na forma anidra (com desidratação de grupos ácidos carboxílicos) ou sob forma monohidratada, sendo atóxico, não inflamável e biodegradável. Possui propriedades acidulante, palatabilidade, facilidade de assimilação pelo organismo humano, capacidade de tamponamento e sequestro de íons, o que faz dessa substância amplamente utilizada na indústria, majoritariamente como acidulante e conservante no setor alimentício (APLICAÇÕES, 2014).

Na área de produtos florestais, o AC pode ser aplicado como adesivo natural em painéis de partículas. A confecção de painéis de partículas com o AC demanda

tratamento prévio das partículas com o ácido diluído em água, seguida de secagem em estufa para posterior prensagem a temperaturas não inferiores a 170°C, com tempo de 1 min/cm (NAKAMURA, 2018). Em tratamentos de materiais lignocelulósicos, geralmente utilizam-se ácidos sob a forma anidra, pois com o ácido não desidratado há produção de grande quantidade de água durante a reação, dificultando a obtenção de estruturas com maior massa molar. Nesta forma, há pouca liberação de água de condensação no momento da síntese polimérica, acarretando em menores tempos de reação (D'ALMEIDA, 2007).

Bischof Vukusic et al. (2006) demonstraram as propriedades reticulantes do AC no tratamento de madeiras de *Abies alba* e *Fagus sylvatica*, e concluíram que a reticulação ocorre por reações de esterificações entre os biopolímeros de lignina e celulose com as carboxilas do ácido. Comprovou-se também as propriedades reticulantes do AC e outros ácidos policarboxílicos em compósitos lignocelulósicos, papel e madeiras (BISCHOF VUKUSIC et al., 2006; YANG et al. 1996).

Estas propriedades reticulantes do AC, conferem aos materiais descritos acima melhorias significativas na resistência à umidade e na estabilidade dimensional (NAKAMURA, 2018; BISCHOF VUKUSIC et al., 2006; HASAN et al. 2007; KUSUMAH et al. 2016; UMEMURA et al., 2012).

Comprovou-se que a reação química que ocorre nas ligações entre o AC e a lignina/celulose, é a esterificação, o que foi evidenciado por análises de espectrometria na região do infravermelho médio a partir da identificação de picos principais em duas bandas: em torno de 1.720 – 1.750 cm^{-1} , referente ao estiramento das carbonilas, o que é característico de ésteres, e nas bandas 1.200 cm^{-1} e 1.350 cm^{-1} , referentes a estiramentos da ligação C-O do grupo -O-(C=O) (NAKAMURA, 2018; BISCHOF VUKUSIC et al., 2006; HASAN et al. 2007; KUSUMAH et al. 2016; UMEMURA et al., 2012; PAPADOPOULOS & HILL, 2002).

Apesar dos ganhos na resistência à água possibilitados pelos tratamentos com AC, a aplicação do ácido em compósitos é tema relativamente novo, com poucos trabalhos publicados. Contudo, com base nas informações levantadas anteriormente, pode-se inferir que o tratamento prévio das partículas irá alterar o tempo de cura da resina UF e tanino formaldeído, acelerando este processo, sendo necessário testar várias formulações para obtenção das melhores proporções adesivo/catalisador/AC. Espera-se também que com a presença do AC seja necessária a aplicação de menor quantidade do catalisador sulfato de amônio para a UF e que o AC substitua o ácido

acético glacial aplicado originalmente na formulação de adesivo tanino-formaldeído descrito na Tabela 2.

Ademais, os principais ganhos esperados estão relacionados ao aumento da resistência à água e à biodeterioração do painel produzido, visto que outros trabalhos demonstraram que o AC, quando aplicado em materiais lignocelulósicos, tem propriedades reticulantes e a capacidade de alteração da parede celular vegetal.

Assim, este trabalho visa avaliar a viabilidade de aplicação do biomaterial ácido cítrico em painéis de partículas de média densidade (MDP) de *Pinus* sp. colados com ureia-formaldeído (UF) e tanino-formaldeído (TN).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Local de realização do projeto

O trabalho foi realizado nos setores de Produtos Florestais e Engenharia e Física da Madeira do Laboratório de Produtos Florestais – LPF do Serviço Florestal Brasileiro – SFB, em Brasília/DF.

4.2. Tratamentos estudados

4.2.1. Etapa I

A primeira etapa do presente trabalho baseou-se na análise de seis diferentes tratamentos (Tabela 3). Ocorreu a fim de descrever a influência do ácido cítrico em dois adesivos distintos utilizados na prensagem de painéis de madeira; a ureia-formaldeído (UF), com grande destaque no mercado, e o tanino-formaldeído (TN), promissor material que vem sendo objeto de diversos estudos na área de tecnologia da madeira.

Tabela 3 - Formulações adesivas dos seis tratamentos estudados na primeira parte da pesquisa.

Tratamentos	Formulação dos adesivos	Densidade nominal (g/cm ³)
UF0(I)*	Ureia-formaldeído 15% + (NH ₄) ₂	0,75
UF2(I)	Ureia-formaldeído 15% + AC 2%	0,75
UF4(I)	Ureia-formaldeído 15% + AC 4%	0,75
TN0(I)	Tanino 15% + formaldeído 10%	0,75
TN2(I)	Tanino 15% + formaldeído 10% + AC 2%	0,75
TN4(I)	Tanino 15% + formaldeído 10% + AC 4%	0,75

AC = ácido cítrico; *tratamentos da Etapa I

A partir dos resultados da Etapa I, definiu-se os tratamentos da Etapa II. Nesta etapa, alguns fatores foram otimizados para melhoria do equilíbrio das propriedades físicas e mecânicas.

4.2.2. Etapa II

A segunda etapa da pesquisa teve como foco principal o controle da densidade dos painéis confeccionados, com o intuito de aprimorar as propriedades físicas, mais especificamente, a estabilidade dimensional dos corpos de prova ensaiados, visto que, de acordo com a norma ABNT NBR 14810-2 (2013), os tratamentos à base de UF apresentaram resultados estatisticamente melhores que os de TN com relação às propriedades físicas, mas ainda acima do permitido pela norma. O custo de oportunidade dessa melhora, teoricamente, seria o ganho em estabilidade dimensional, mesmo que com a redução de suas propriedades mecânicas. O objetivo foi que ambas se apresentassem dentro da norma e que houvesse uma possível economia de material utilizado. Os tratamentos estudados na segunda etapa estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 - Formulações adesivas dos tratamentos estudados na segunda etapa da pesquisa.

Tratamentos	Formulação dos adesivos	Densidade nominal (g/cm ³)
UF0(II)*	Ureia-formaldeído 15% + (NH ₄) ₂	0,65
UF2(II)	Ureia-formaldeído 15% + AC 2%	0,65

*Tratamentos de Etapa II.

4.3. Caracterização dos adesivos

A UF utilizada no trabalho foi produzida pela empresa *Redelease* e, segundo a ficha técnica do produto, sua viscosidade encontra-se entre 500-1000 cPs, com pH variando entre 7,5-9,0. O teor de sólidos, segundo os fabricantes, está na faixa entre 64-67%.

O TN empregue, marca Phenotan AG, foi doado pela empresa Tanac S/A, e apresentava-se em forma de pó. Na preparação da solução aquosa, adicionou-se água quente (próximo a 50° C) na proporção de 45% m/v, pois o TN já possui certa umidade em sua formulação. A mistura foi agitada manualmente, com auxílio de um bastão de vidro, até que não houvessem mais glóbulos e o líquido apresentasse homogeneidade.

O catalisador utilizado junto a UF, sulfato de amônio, da mesma marca e fonte da UF, apresenta características técnicas como seu aspecto físico de sólido cristalino e pH entre 4,0-5,0. Tal produto é indicado para processos de prensagem à frio e à quente em prensas de alta frequência.

O AC, por sua vez, foi comprado em sites de fornecedores de produtos alimentícios, apresentando grau de pureza e 99%. A preparação da mistura para aspersão nas partículas foi realizada diluindo-se o AC, em forma de cristais incolores (Figura 3), em água, na proporção 50% massa/volume.



Figura 3 - Ácido Cítrico Anidro em sua forma cristalina.

As viscosidades dos adesivos UF, TN e da solução AC + água foram medidas em viscosímetro rotacional *Brookfield LV-DV-I prime* (Figura 4), com dispositivo para pequenas amostras de até 15 ml, com *spindle* #18 e velocidade de 2,5, 3,0 e 100 rotações por minuto, respectivamente. Conforme as especificações, as viscosidades encontradas foram 1053 cP (87,7% de torque), 624 cP (89,4% de torque) e 5,8 cP (19,5% de torque), respectivamente.



Figura 4 - Aparelho viscosímetro Brookfield LVDV-I Prime utilizado na análise da viscosidade e tempo de gelatinização.

A determinação do teor de sólidos foi realizada mediante a preparação de três amostras de aproximadamente 1,0 g (um grama) de cada base adesiva, colocadas em estufa (103 ± 2)°C durante 5 horas até massa constante, tomadas com o auxílio de uma balança de precisão 10^{-4} g. O teor de sólidos foi determinado a partir da média dos valores de cada amostra segundo a equação a seguir (Eq. 01).

$$TS (\%) = \frac{MF}{MI} \times 100, \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde:

TS – Teor de sólidos em %;

MF – Massa final em g;

MI – Massa inicial em g.

4.4. Preparação dos painéis

Os materiais utilizados na confecção dos painéis foram tábuas de *Pinus* sp. não tratadas, adquiridas no comércio local do Distrito Federal e fornecidas pelo Laboratório de Produtos Florestais. A madeira foi cortada em blocos 20 x 10 x 3 cm (comprimento, largura e espessura, respectivamente), posteriormente saturados para melhorar sua

trabalhabilidade, e inseridos em equipamento de marca *Bezner* (Figura 5) para produção de partículas *flakes*.



Figura 5 - Equipamento BEZNER com lâminas faqueadoras (esquerda) e flakes produzidos na máquina (direita).

O teor de umidade dos *flakes* encontrava-se por volta de 25%, e os mesmos foram triturados com a utilização de um moinho de martelo (Figura 6) para obtenção de partículas com granulometria reduzida. As partículas obtidas foram dispostas sob 4 peneiras com aberturas de *mesh* iguais a 1/4, 8, 14 e 16 e então posicionadas na máquina classificadora para separar as partículas por granulometria. Apenas as partículas retidas nas peneiras de aberturas 8 e 14 *mesh* foram selecionadas para a preparação dos painéis.



Figura 6 - Moinho de martelo presente na carpintaria do LPF (esquerda) e partículas produzidas no equipamento (direita).

A aplicação do AC não foi feita diretamente no adesivo UF, tendo em vista que este acelera sua polimerização, inviabilizando o manuseio da mistura para a formação do colchão. Desta forma, o AC foi diluído em água na proporção 1:1 (massa:massa) e aplicado diretamente nas partículas, que posteriormente foram levadas à estufa à 80°C por 6 horas. O endurecedor foi macerado e diluído em água, em proporção 1:1 (massa:massa), e em seguida misturado à UF.

Após a secagem, as partículas apresentavam umidade de 6%, e foram colocadas no misturador (Figura 7), onde então aspergiu-se a solução adesiva com o auxílio de uma pistola de ar comprimido para que fosse realizada a união entre as partículas e a cola, iniciando-se então o processo de polimerização do adesivo.



Figura 7 - Misturador de alumínio presente no galpão de engenharia do LPF (esquerda) e pistola de ar comprimido com regulador de pressão (direita).

Em seguida o material foi introduzido em uma forma de madeira, onde ocorreu a formação do colchão. A densidade nominal dos painéis foi calculada para 0,75g/cm³ (Etapa I) e 0,65 g/cm³ (Etapa II), além de dimensões 28 x 26 x 1 cm. Utilizaram-se, também, barras de ferro de 10mm como espaçadores para garantir a espessura desejada. No primeiro momento, realizou-se uma pré-prensagem à temperatura ambiente, na prensa INDUMEC (Figura 8), de forma a facilitar a aplicação da pressão sobre os painéis quando os mesmos fossem levados para a prensagem à quente, na prensa marca Wabash. A pressão foi aplicada até o ponto em que os pratos da prensa encostassem nos espaçadores e os mesmos não se movessem mais.



Figura 8 - Prensa hidráulica INDUMEC (esquerda) e prensa hidráulica Wabash (direita) utilizadas nas prensagens à frio e à quente, respectivamente.

Foram produzidos três painéis (repetições) para cada tratamento, sendo os mesmos prensados durante oito minutos à temperatura de 160°C. A pressão utilizada no processo foi de 3 MPa. Após o resfriamento prévio, os painéis foram alocados na sala de climatização com umidade relativa de $(60 \pm 5)\%$ e à temperatura de $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ durante um período de dez dias.

Após o período de estabilização, os MDP's foram cortados na carpintaria com o auxílio de serra circular a fim de retirar corpos de prova para a realização das seguintes caracterizações: físicas (teor de umidade, densidade, inchamento em espessura e absorção de água), mecânicas (resistência à flexão estática e resistência à tração perpendicular), de acordo com a norma ABNT NBR 14810-2 (2013). Os corpos de prova foram cortados de maneira que para cada ensaio físico e mecânico se tenha doze repetições por tratamento, como pode ser observado nas Figura 9.

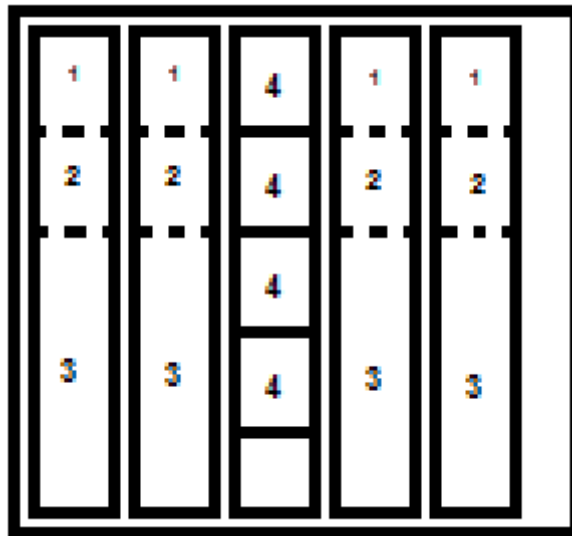


Figura 9 - Esquema de corte dos painéis MDP. 1 = IE/AA - inchamento em espessura e absorção de água; 2 = TU - teor de umidade; 3 = FE - flexão estática; 4 = TP - tração perpendicular. Pontilhados (1 e 2) foram retirados de 3 após o ensaio de flexão estática.

4.5. Caracterização física

4.5.1. Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado conforme a norma ABNT NBR 14810-2 (2013), a partir de medições periódicas da massa de corpos de prova de 5 x 5 x 1 cm, com o auxílio de balança com resolução de 0,01g, até que os mesmos apresentassem massa constante. A seguinte equação (Equação 2) foi utilizada:

$$U = \frac{MU - MS}{MS} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

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

MU é a massa à 12% do corpo e prova, expressa em gramas (g);

MS é a massa seca em estufa à 0% do corpo de prova, expressa em gramas (g).

4.5.2. Densidade aparente (à 12% de umidade)

A densidade aparente dos tratamentos foi determinada com o auxílio de um paquímetro, para medir as larguras e comprimentos, e de um relógio comparador (Figura 10), para medir a espessura. Para a determinação da propriedade, utilizou-se

os corpos de prova dos ensaios de flexão estática de 26 x 5 x 1 cm. O cálculo (Equação 3) utilizado para tal foi:

$$D = \frac{M}{V} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde,

D é a densidade aparente à 12% de umidade do corpo de prova (g/cm³);

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

V é o volume do corpo de prova, expressa em centímetros (cm³);



Figura 10 - Relógio comparador utilizado na medição das espessuras dos corpos de prova.

4.5.3. Inchamento em espessura e absorção de água

Os ensaios de inchamento em espessura e absorção de água foram realizados com corpos de prova de 5 x 5 x 1 cm (comp. x larg. x esp.), onde os mesmos tiveram suas massas e espessuras mensuradas antes de sua imersão em recipientes com água (Figura 11). A remedição das massas e espessuras foi realizada após 2 horas do início do ensaio e posteriormente 24 horas depois da introdução do material em água. As fórmulas matemáticas (Equações 4 e 5) utilizadas no cálculo de IE e AA foram, respectivamente:

$$IE = \frac{E_f - E_i}{E_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde,

IE é o inchamento em espessura, expresso em porcentagem (%);

E_f é a espessura final (2 e 24 horas), expressa em milímetros (mm);

E_i é a espessura inicial, expressa em milímetros (mm).

$$AA = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde

AA é a absorção de água, expressa em porcentagem (%);

M_f é a massa final (2 e 24 horas), expressa em gramas (g);

M_i é a massa inicial, expressa em gramas (g).



Figura 11 - Recipientes com corpos de prova imersos em água durante os ensaios de inchamento em espessura e absorção de água.

4.6. Caracterização mecânica

4.6.1. Resistência à flexão estática

O ensaio mecânico de resistência à flexão estática, para determinação do módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE), foi realizado na sala de ensaios da área de engenharia do LPF, com o auxílio de uma máquina universal de Martins Campelo USM600 (Figura 12), com capacidade para 600 kN; a célula de carga utilizada foi a de 500 kgf e a velocidade foi igual a de 6 mm/min, suficiente para que a ruptura ocorresse no tempo de 60 ± 30 segundos, conforme exigência da norma ABNT NBR 14810-2 (2013). Os corpos de prova estudados possuíam 26 x 5 x 1 cm (comp. x larg. x esp) e o vão livre usado foi de 20,6 cm.

O cálculo (Equação 6) utilizado para expressar os valores de resistência à flexão estática foi:

$$MOR = \frac{1,5 \times (P \times L)}{B \times (E)^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde,

MOR é o módulo de resistência à flexão estática (N/mm²);

P é a carga de ruptura lida no indicador de cargas, expresso em newtons (N);

L é o vão livre entre os apoios do aparelho, expressa em milímetros (mm);

B é a largura do corpo de prova, expressa em milímetros (mm);

E é a espessura do corpo de prova, expressa em milímetros (mm).

Já o cálculo (Equação 7) do módulo de elasticidade se deu através de:

$$MOE = \frac{P1 \times L^3}{d \times 4 \times B \times E^3} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde

MOE é o módulo de elasticidade (N/mm²);

P1 é a carga no limite proporcional lida no indicador de cargas, expressa em newtons (N);

L é o vão livre entre os apoios do aparelho, expresso em milímetros (mm);

D é a deflexão, correspondente à carga P1, expresso em milímetros (mm);

B é a largura do corpo de prova, expresso em milímetros (mm);

E é a espessura do corpo de prova, expresso em milímetros (mm).



Figura 12 - Máquina de ensaios do LPF durante o teste mecânico de flexão estática.

4.6.2. Resistência à tração perpendicular

A determinação da resistência à tração perpendicular, ensaio ocorrido também no LPF, foi realizada em corpos de prova de 5 x 5 x 1 cm (comp. x larg. x esp.), colados em blocos de madeira que se encontravam em posição perpendicular um em relação ao outro (Figura 13), na mesma máquina de ensaios, com velocidade de 1,3 mm/min e célula de carga de 500kgf.

Para calcular a resistência dos corpos de prova, utilizou-se a equação 8:

$$TP = \frac{P}{S} \quad (\text{Eq. 8})$$

Sendo

$$S = b1 \times b2$$

Onde,

TP é a resistência à tração perpendicular, expresso em newtons por milímetros ao quadrado (N/mm²);

P é carga na ruptura, expressa em Newtons (N);

S é a área da superfície do corpo de prova, expressa em (mm²);

b1 e b2 são as dimensões do corpo de prova, expressas em (mm).



Figura 13 - Corpo de prova ensaiado no teste mecânico de tração na linha de cola.

As caracterizações físicas e mecânicas foram realizadas em conformidade com a norma ABNT NBR 14810-2 (2013).

4.7. Delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado, partindo-se do princípio de que as condições em que os painéis foram confeccionados e ensaiados foram controladas e realizadas em laboratório, foi o inteiramente casualizado (DIC).

Estudou-se seis tratamentos (Etapa I) e dois tratamentos (Etapa II), e confeccionou-se três painéis (repetições) por tratamento, totalizando 24 painéis. Os efeitos dos tratamentos nas propriedades das chapas foram analisados com o auxílio de análises de variância (ANOVA) e de covariância (ANCOVA), quando necessário. Quando estabelecidas diferenças estatísticas significativas, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey a 5% de significância. A análise estatística dos resultados foi feita por meio do software científico SPSS, versão 22 (*Statistical Package for the Social Sciences*).

5. Resultados e discussão

5.1. Análise dos adesivos

O teor de sólidos calculados para os adesivos ureia-formaldeído e tanino foram, respectivamente, 64,6% e 45%, e os pH's encontrados para os tratamentos variaram entre 5 e 4, para os adesivos a base de UF, e 4 e 3 para os adesivos a base de tanino.

As Figuras 14 e 15 apresentam o comportamento da viscosidade dos adesivos ao longo do tempo:

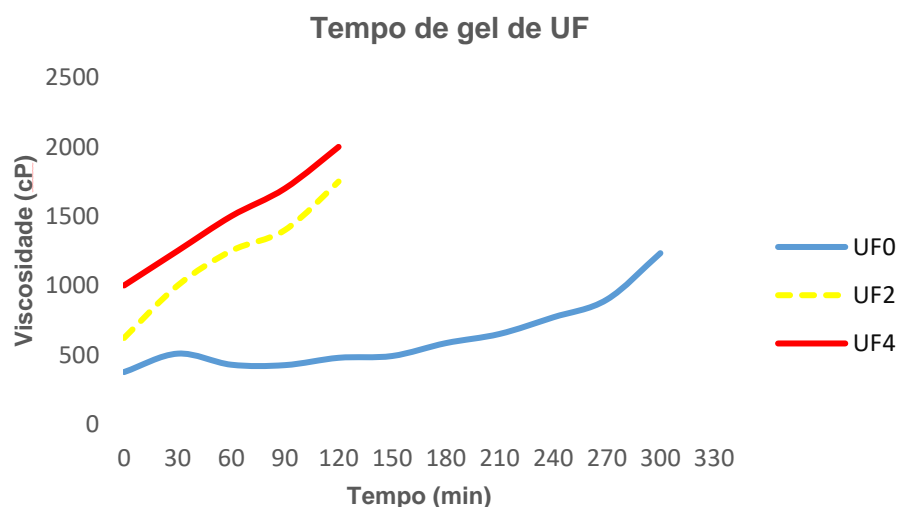


Figura 14 - Comportamento da viscosidade dos tratamentos à base de UF ao longo do tempo.

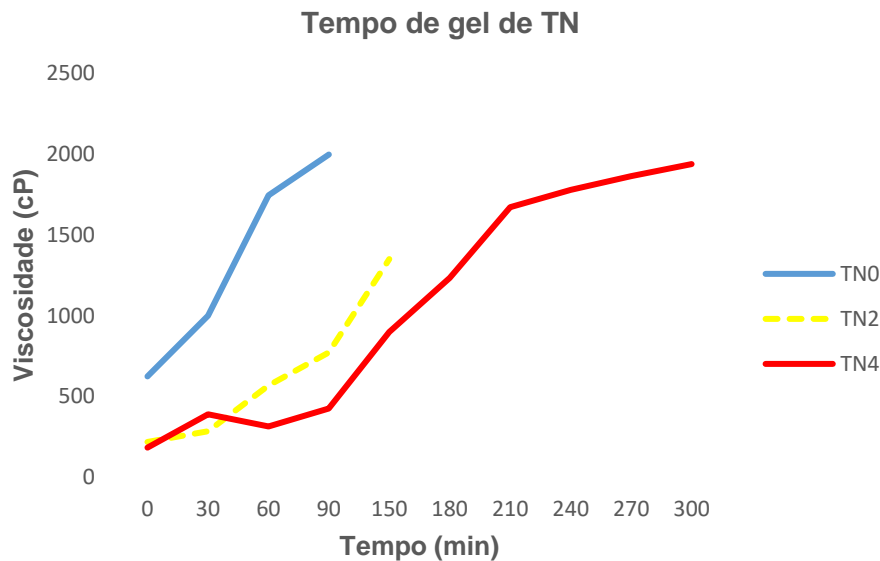


Figura 15 - Comportamento da viscosidade dos tratamentos à base de TN ao longo do tempo.

Nota-se que o ácido cítrico funcionou como catalisador quando adicionado ao adesivo composto por ureia-formaldeído, fazendo com que sua polimerização acelerasse, de modo que os ensaios dos tratamentos UF2(I) e UF4(I) não passaram de 30 minutos dada a alta viscosidade alcançada, no limite do torque do aparelho (acima de 2000 Cp). Na prática, o alcance de altas viscosidades em pequenos intervalos de tempo se apresentam como limitações de aplicação da formulação adesiva, pois com sua polimerização acelerada pela redução do pH, este espaço de tempo entre a preparação da cola, em que a mesma apresenta viabilidade ideal, sua aspersão nas partículas e a formação do colchão, torna-se reduzido, dificultando o processo e ocasionando em perda de material.

A viscosidade indica o grau de fluidez do adesivo sendo que uma viscosidade elevada prejudica sua capacidade de aplicação, umectação e adesão, influenciando diretamente na resistência da linha de cola (Maciel et al, 1996; PIZZI & MITTAL, 1994), dificultando sua aplicabilidade na fabricação de chapas de madeira aglomerada. Já uma baixa viscosidade facilita a pulverização de uma resina, porém, aumenta a umidade do colchão e pode causar um efeito de *blow* na prensagem, que são estouros que ocorrem devido à formação de vapor d'água retido no interior do painel. Em adesivos, o aumento da viscosidade está diretamente relacionado com aumento do peso molecular que acontece durante o processo de polimerização do adesivo (PIZZI & MITTAL, 1994).

Essa aceleração elevada de ritmo de polimerização fez com que fosse tomada a decisão de não aplicação do AC diretamente no adesivo, mas sim aspergido previamente nas partículas, para que as mesmas fossem secas e depois misturadas à formulação adesiva final.

Observou-se um aumento no tempo de gelatinização nos tratamentos com tanino conforme a concentração de ácido cítrico aumenta, sendo que o tratamento TN4(I) (4% AC) apresentou tempo de formação de gel três vezes maior que o tratamento sem adição do ácido – TN0(I), sendo o tempo necessário de 180 minutos. A redução da aceleração do processo de polimerização do tanino-formaldeído pode ter sido influenciada pela redução do seu teor de sólidos, causada pela adição do AC diluído em água.

De acordo com Vieira et al. (2014), os valores de viscosidade de soluções de tanino tendem a ser muito elevados, isso se deve aos fenóis das moléculas de tanino que apresentam alto peso molecular e também aos taninos reativos condensados que formam agregados moleculares, por meio de pontes de hidrogênio, contribuindo para aumento da viscosidade.

Foi observado um decréscimo da viscosidade com a adição do ácido cítrico, sendo que, o tratamento TN2(I) apresentou os menores valores de viscosidade (773 cP) entre todos os tratamentos com tanino e ácido cítrico. O ácido cítrico reduziu o pH da solução contendo tanino, e conseqüentemente controlou a polimerização.

5.2. Etapa I

5.2.1. Densidade aparente

A análise descritiva das densidades aparentes dos painéis é apresentada na Tabela 5, junto ao posterior teste de Tukey, demonstrando que há diferença significativa entre os tratamentos analisados.

Tabela 5 - Médias das densidades aparentes (a 12% de umidade) diferenciadas estatisticamente pelo teste de Tukey, à 5% de significância.

Tratamentos	Densidade* (g/cm ³)
UF0(I)	0,983 ^a (1,22)**
UF2(I)	0,904 ^b (5,31)
UF4(I)	0,892 ^b (6,39)
TN0(I)	0,891 ^b (3,82)
TN2(I)	0,678 ^c (5,01)
TN4(I)	0,715 ^c (3,78)

* a 12% de teor de umidade; ** Valores entre parênteses são coeficientes de variação (CV%)

Nota-se que as densidades obtidas foram superiores à densidade desejada, exceto os painéis de TN, que ficaram abaixo da densidade nominal. Observou-se que os painéis do tratamento UF0(I) apresentaram densidade média superior aos demais, seguido por UF2(I), UF4(I) e TN0(I). Os painéis de TN2(I) e TN4(I) apresentaram densidades menores. Estes valores não eram esperados, de forma que a densidade se tornou uma variável a mais a ser considerada na interpretação dos ensaios posteriores.

5.2.2. Propriedades físicas – Inchamento em espessura e absorção de água

O teste de inchamento em espessura (IE) e absorção de água (AA) demonstrou que existe diferença numérica entre os tratamentos, tanto nas análises após 2 horas quanto após 24 horas, como é possível observar na Tabela 6. A análise de covariância (ANCOVA) utilizou como covariável a densidade média estimada de 0,828 g/cm³. Para avaliar diferenças estatísticas significativas faz-se necessário a realização do teste *post-hoc* de Sidak.

Tabela 6 - Médias estimadas pela ANCOVA e erros padrões encontrados nos testes físicos de IE/AA para 2 e 24 horas em água.

Tratamentos	IE 2h (%)	IE 24h (%)	AA 2h (%)	AA 24h (%)
	42,96	55,04	71,21	87,68
UF0(I)	(2,01)*	(2,26)	(2,09)	(2,25)
	38,77	48,40	67,48	81,91
UF2(I)	(2,11)	(2,36)	(2,18)	(2,35)
	41,64	52,35	69,93	84,37
UF4(I)	(1,79)	(2,01)	(1,86)	(2,00)
	50,21	61,95	69,51	87,39
T0(I)	(2,05)	(2,30)	(2,13)	(2,29)
	57,93	71,21	93,92	107,63
T2(I)	(2,44)	(2,53)	(2,53)	(2,72)
	46,62	58,47	77,64	88,93
T4(I)	(2,27)	(2,35)	(2,35)	(2,53)

*Erros padrões referentes aos ensaios de IE/AA duas e 24 horas.

De acordo com a norma ABNT NBR 14819-2 (2013), os tratamentos foram superiores aos requisitos máximos de inchamento para painéis MDP de classe P2, em que para sua espessura nominal (10 mm), este valor seria 18%.

Normalmente, chapas produzidas com adesivo à base de ureia-formaldeído não resistem à umidade (PIZZI e MITTAL, 1994), como ocorreu neste estudo. O efeito do ácido cítrico nos painéis com este tipo de adesivo foi positivo, quando comparado ao tratamento controle, sendo que o tratamento com 2% de ácido cítrico apresentou maior estabilidade dimensional. Foi também UF2(I) o tratamento em que houve menor higroscopicidade. Os altos valores encontrados nos ensaios de inchamento em espessura e absorção d'água podem ter sido influenciados pelas elevadas densidades observadas, o que causaria a liberação de tensões de compressão geradas durante os testes.

Os tratamentos envolvendo tanino apresentaram efeito contrário, onde a adição de 2% de ácido cítrico resultou em perda estabilidade dimensional e aumento da absorção de água. Porém, quando elevada à 4% a quantidade de AC, o tratamento TN4(I) apresentou melhores resultados de inchamento em espessura quando comparados aos outros tratamentos com este adesivo. Já em relação ao ganho em massa de água, os painéis com tanino sem ácido cítrico apresentaram menor higroscopicidade. Como o tanino é um composto fenólico sensível as trocas de pH, sua reação com o ácido cítrico pode ter reduzido sua capacidade de resistir a entrada de água.

5.2.3. Propriedades mecânicas

A análise estatística dos ensaios de resistência a flexão estática e resistência a tração perpendicular indicaram que houve diferença estatística significativa entre as densidades dos corpos de prova dos diferentes tratamentos, sendo assim um possível fator de influência nos resultados. Como forma de comprovação, realizou-se um teste de correlação entre as variáveis MOE e MOR, tração perpendicular, e as densidades dos corpos de prova de cada ensaio, que demonstrou que existem correlações positivas entre as variáveis. Então, realizaram-se análises de covariância, de forma que a densidade foi considerada a covariável da análise, amenizando, assim, o seu efeito sobre os ensaios.

5.2.3.1. Tração perpendicular

A Tabela 7 apresenta os valores médios estimados para a tração perpendicular, em que a densidade utilizada na ANCOVA foi igual a 0,76 g/cm³, e sua correlação de Pearson (R) com a tração foi positiva e igual a 0,765.

Tabela 7 - Valores médios encontrados pela ANCOVA após o ensaio de resistência a tração perpendicular e seus erros padrões.

Tratamento	TP (N/mm ²)	Erro Padrão	Norma 14810
UF0	0,589	0,039	P5
UF2	0,595	0,050	P5
UF4	0,722	0,042	P6
TN0	0,456	0,040	P3
TN2	0,232	0,047	-
TN4	0,267	0,043	-

Observou-se que o aumento da quantidade de ácido cítrico elevou a adesão interna dos corpos de prova nos tratamentos em que se utilizou ureia-formaldeído, sendo que a média mais alta foi apresentada por UF4(I) (4% AC). Weber et al. (2015), encontraram valores similares (0,54 N/mm²) para tração perpendicular de painéis de partículas compostas por resíduos de *Pinus* sp, colados com 10% de UF em relação a massa de partículas secas, densidade nominal de 0,80 g/cm³ e mesmas condições de prensagem do presente trabalho.

A norma NBR 14810-2 (2013) estabelece que o valor mínimo de resistência à tração perpendicular para painéis do tipo P2 – uso interno, não estrutural em condições secas - com espessura nominal de 1 cm, seja de 0,40 N/mm². Ou seja, todos os tratamentos de ureia-formaldeído ultrapassam esse valor, sendo que os painéis com UF apresentaram requisitos mínimos para painéis do tipo P5 e P6, em que a mínima resistência à tração perpendicular é 0,45 e 0,50 N/mm². Nos tratamentos com adesivo tanino ocorreu o contrário. Os painéis sem ácido cítrico apresentaram maior adesão interna, seguidos por TN4(I) e TN2(I).

A análise do ensaio em relação as colas (Tabela 8) corroborou a maior resistência à tração perpendicular apresentada pelos tratamentos de ureia-formaldeído, sendo que a adição de ácido cítrico foi positiva. O efeito oposto ocorreu nos tratamentos com tanino, onde maior capacidade adesiva foi encontrada no tratamento sem adição de AC.

Tabela 8 - Valores médios estimados pela ANCOVA para resistência a tração perpendicular quanto ao tipo de cola.

Cola	Média (N/mm ²)	Erro Padrão
UF	0,618	0,035
TN	0,335	0,035

5.2.3.2. Flexão estática

A correlação de Pearson (R) encontrada entre a densidade e o módulo de ruptura (MOR) e entre a densidade e o módulo de elasticidade (MOE) foram, respectivamente, 0,808 e 0,853.

Tabela 9 - Médias e erros estimados pela ANCOVA para a resistência a flexão estática e módulo de elasticidade.

Tratamento	MOR (N/mm ²)			MOE (N/mm ²)		
	Média	Erro Padrão	Norma 14810	Média	Erro Padrão	Norma 14810
UF0	18,69	2,52	P5	1900,3	208,5	P2
UF2	24,91	1,46	P7	2217,0	121,4	P3
UF4	20,20	1,50	P6	2085,0	124,0	P3
TN0	22,99	1,49	P6	2826,1	128,3	P5
TN2	13,67	1,99	P2	1557,0	161,9	-
TN4	16,67	1,60	P2	1917,1	130,3	P2

Quanto a norma, todos os tratamentos superaram os requisitos mínimos para painéis P2 em relação a MOR (11 N/mm²), onde se destacaram os tratamentos UF2(I), UF4(I) e TN0(I), que apresentaram os requisitos para painéis P2. Ao se observar os requisitos de MOE, o único tratamento que não alcançou valor mínimo (1800 N/mm²) para painéis P2 foi TN2(I). Destaque para os tratamentos UF2(I), UF4(I) e TN0(I), que obtiveram módulos de elasticidade suficiente para se encaixarem como possíveis painéis P3.

A adição de ácido cítrico mostrou-se positiva quanto as características mecânicas dos painéis em que se utilizou UF, possivelmente pelas reações de reticulação características as duas substâncias. Nos tratamentos com tanino, o efeito da adição do ácido cítrico nas propriedades mecânicas dos painéis foi negativo, o que pode ser explicado pela redução do pH e aceleração do processo de cura do adesivo.

Weber et al. (2015) encontraram, em seu estudo com MDP composto por resíduos de painéis de *Pinus* sp. com densidade nominal de 0,80 g/cm³ colados com 10% de resina UF, valores inferiores para MOR e MOE (6,47 e 1185,43 N/mm²), respectivamente. De Freitas et al. (2019), utilizando dois diferentes tipos de resina a base de taninos, chegaram a valores inferiores de MOR e MOE (2,285 e 367,3 N/mm² para o adesivo A – tanino com pH = 4,32 e teor de sólidos = 50,07% e 1,66 e 270 N/mm² para o adesivo B – tanino com pH = 3,94 e sólidos = 52,35), para painéis com densidade nominal de 0,65 g/cm³. Já De melo et al., (2010), com painéis de densidade nominal de 0,70 g/cm³, alcançaram valores próximos ao deste estudo, utilizando adesivo tanino-formaldeído, com MOR igual a 19,28 N/mm² e MOE de 1962,04 N/mm².

A Tabela 10 apresenta as médias estimadas pela ANCOVA para comparar os adesivos:

Tabela 10 - ANCOVA realizada em MOR e MOE, com seus respectivos erros padrões.

Colas	MOR (N/mm ²)	Erro padrão	MOE (N/mm ²)	Erro padrão
UF	21,27	1,51	2067,4	125,3
TN	17,81	0,93	2100,1	76,6

Analisando-se as colas separadamente, os painéis de ureia-formaldeído apresentaram maior resistência à flexão estática (MOR) quando comparada ao tanino-formaldeído, sem que houvesse diferença estatística significativa. Quanto a MOE, os corpos de prova com tanino apresentaram maiores módulos de elasticidade que os de ureia.

5.3. Etapa II

5.3.1. Densidade aparente

Após a correção das quantidades dos componentes dos painéis para que se alcançassem densidades mais baixas, realizou-se uma ANOVA para detectar diferenças estatísticas significativas entre os tratamentos descritos na Tabela 4. Posteriormente a comprovação de que essa diferença existiu, as médias dos tratamentos foram submetidas ao Teste de Tukey, a 5% de significância, como apresentado na Figura 16:

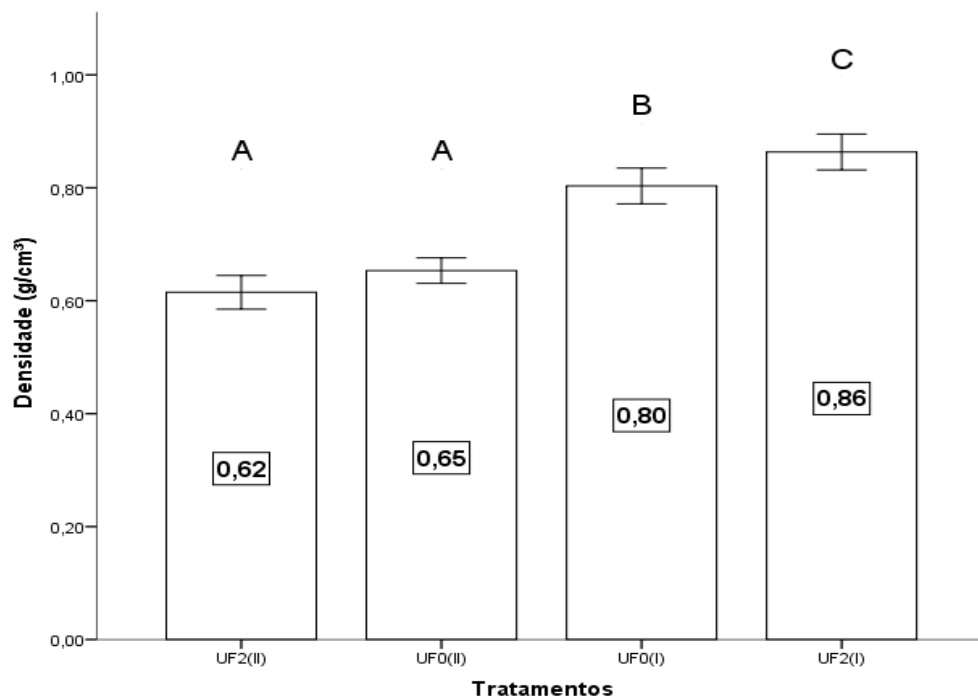


Figura 16 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) para análise da densidade aparente (12% de umidade) dos tratamentos. (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (II) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.

Os tratamentos referentes à segunda etapa apresentaram a redução esperada de densidade, ficando próximos aos $0,65\text{g/cm}^3$ previstos inicialmente. Segundo Mobarak et al. 1982, quanto maior a densidade do painel, maior a aproximação das partículas, resultando em maior ligação interna e resistência mecânica. Por outro lado, com densidades acima do indicado pela norma, é possível que haja redução de resistência física, como ao inchamento em espessura, pois em painéis com maiores densidades gera-se maior tensão de compressão, que é liberada em contato com a umidade nos ensaios de imersão em água (ALBUQUERQUE, 2002; MELO & DEL MENEZZI, 2010).

5.3.2. Teor de umidade

Na segunda etapa realizou-se o ensaio de teor de umidade dos corpos de prova referentes aos novos tratamentos, sendo que UF0(II) apresentou teor de umidade médio de 9,65% e 0,02% de coeficiente de variação, e UF2(II) média igual a 9,50% e 0,03% de coeficiente de variação, indicando homogeneidade entre os tratamentos.

De acordo com a norma NBR 14810-2 (2013), a faixa de umidade para painéis P2 deve se encontra entre 5% a 13%, portanto, os dois tratamentos apresentaram umidade dentro da norma. A importância dessa análise é referente a influência dessa variável nas propriedades de rigidez e resistência dos painéis, podendo comprometer os resultados de ensaios mecânicos. Sendo assim, a manutenção da homogeneidade da umidade de um painel após o processo de prensagem deve ser realizada em sala de climatização controlada, a fim de que se adquira um padrão normatizado de cerca de 12% (RENZO, 2008).

5.3.3. Propriedades físicas – Inchamento em espessura e absorção de água

Como previsto, a redução da densidade resultou no decréscimo das médias dos tratamentos em inchamento em espessura, como visto na Figura 17. O tratamento em que se aplicou 2% de AC manteve seu comportamento frente ao controle, representando um ganho em estabilidade dimensional, confirmando a capacidade do ácido em reduzir a higroscopicidade da madeira. Porém, quando comparados a norma, ambos novos tratamentos apresentaram valores acima do esperado para painéis P2, que é 18%. Entretanto, os resultados já se aproximam mais da norma e podem ser alcançados com ajustes das variáveis.

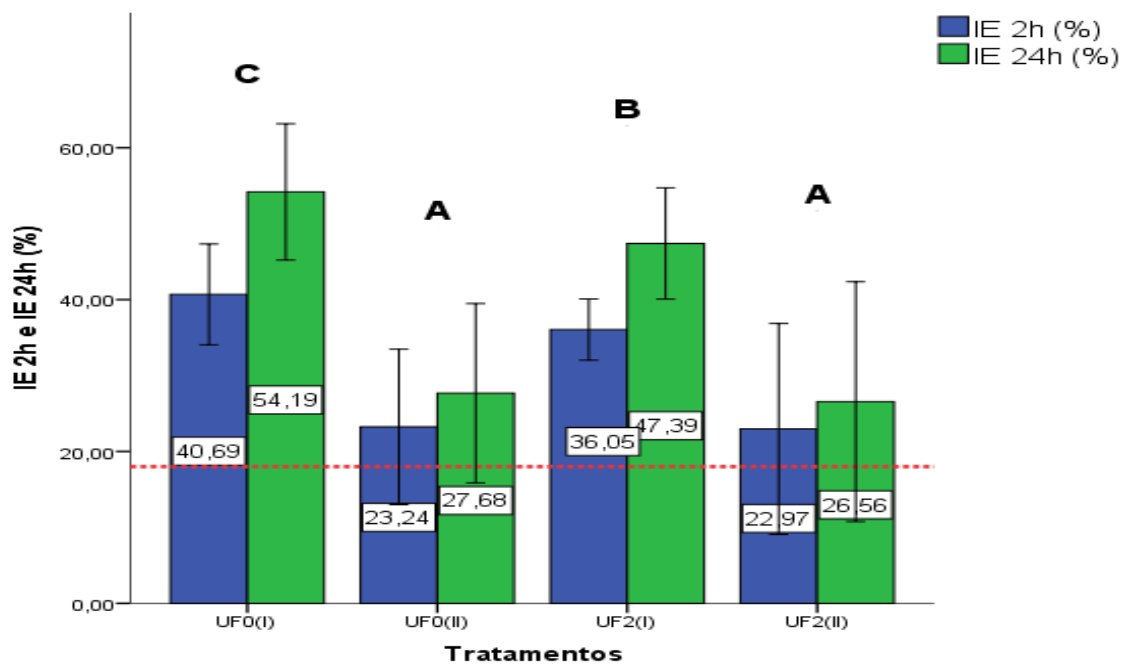


Figura 17 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao ensaio de inchamento em espessura 2 horas e 24 horas. Linha pontilhada representa a norma ABNT 14810-2 (2013). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (II) – tratamentos referentes à Etapa II. Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.

Com relação ao ensaio de absorção de água, o efeito foi o contrário, com UF0(II) apresentando um ganho de massa da ordem de 11% com relação a UF0(I), e UF2(II) 19% em relação a UF2(I) (Figura 18). Na pesquisa realizada por Iwakiri et al. (1995), para painéis de madeira aglomerada de pinus e bracatinga e mistura destas espécies, colados com UF, os valores médios obtidos foram na faixa de 41,31 a 98,96% para AA 2 horas e de 60,98 a 106,65% para AA 24 horas. Os resultados obtidos para painéis produzidos com espécies de *Pinus elliottii* e *Eucalyptus dunnii* mostraram valores médios de absorção de água que variaram na faixa de 42,09 a 71,75% para 2 h de imersão e de 73,12 a 80,05% para 24 h (IWAKIRI et al., 1996).

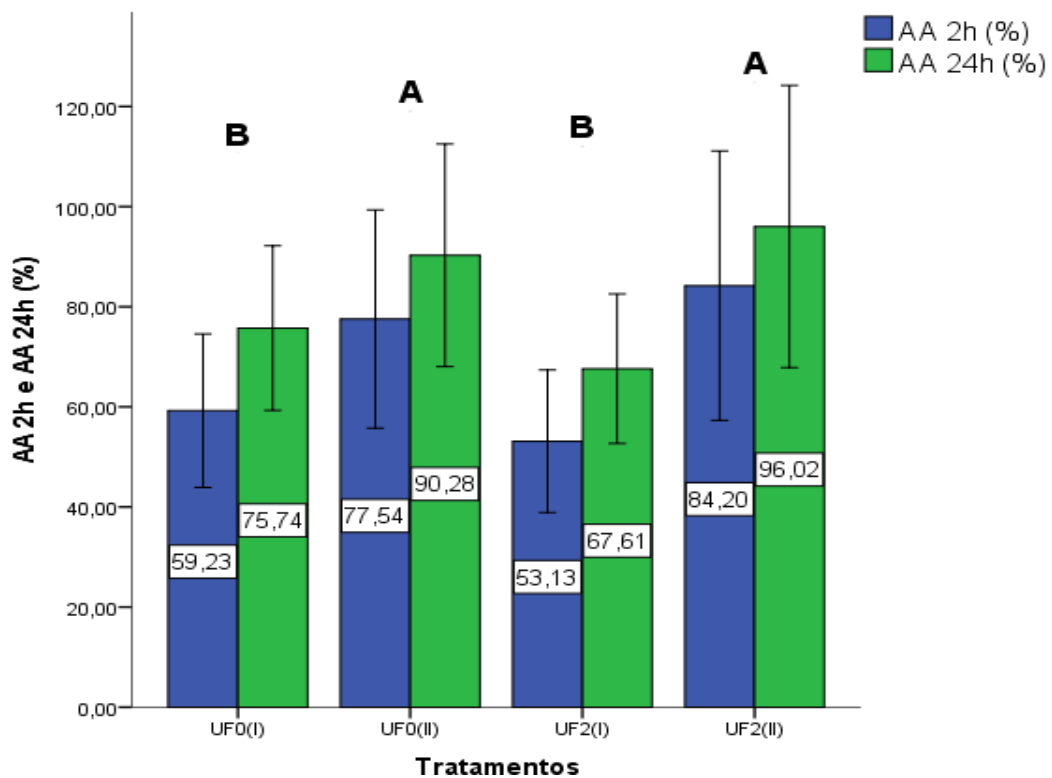


Figura 18 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao ensaio de absorção de água 2 horas e 24 horas. (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (II) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre densidade e os ensaios de IE e AA foram 0,78 e -0,76, apresentando significância. Uma possível explicação para a piora da propriedade pode estar na alteração da densidade, pois manteve-se o volume dos corpos de prova referentes as duas etapas, porém, sua massa foi reduzida, implicando em uma maior quantidade de espaços vazios que foram preenchidos com

a água em que os corpos de prova estavam imersos. Além disso, acredita-se que há uma relação entre o resultado obtido e a umidade das partículas (9% em partículas sem AC e 6% com AC), dado o pré-tratamento de aplicação e secagem nos tratamentos contendo ácido cítrico, o que pode ter causado o aumento no ganho em massa de água.

Soluções plausíveis frente aos resultados obtidos seriam o aumento do tempo e/ou pressão de prensagem, conferindo assim maior resistência, ligação interna e menor absorção de água do painel, e também uma redução da granulometria das partículas utilizadas, conferindo uma maior superfície de contato e aumentando a homogeneidade dos painéis e, assim, melhorando essa propriedade física do produto (NAKAMURA, 2018; TAJUDDIN et al., 2016). Outro fator importante é o tipo de resina utilizada, UF, que apresenta baixa resistência à umidade, sendo assim, a ideia de se reduzir sua concentração na formulação adesiva pode ser uma solução de controle à entrada de água nos painéis.

5.3.4. Propriedades mecânicas

5.3.4.1. Tração perpendicular

A redução das propriedades mecânicas, uma das hipóteses associadas a menores densidades, foi contrariada quando se analisaram os resultados de tração perpendicular. Os tratamentos da Etapa II apresentaram aumento das médias de ligação interna (Figura 19), sendo o controle o que demonstrou melhores resultados, juntamente ao tratamento UF2(II), como observado após o Teste de Tukey, à 5% de significância.

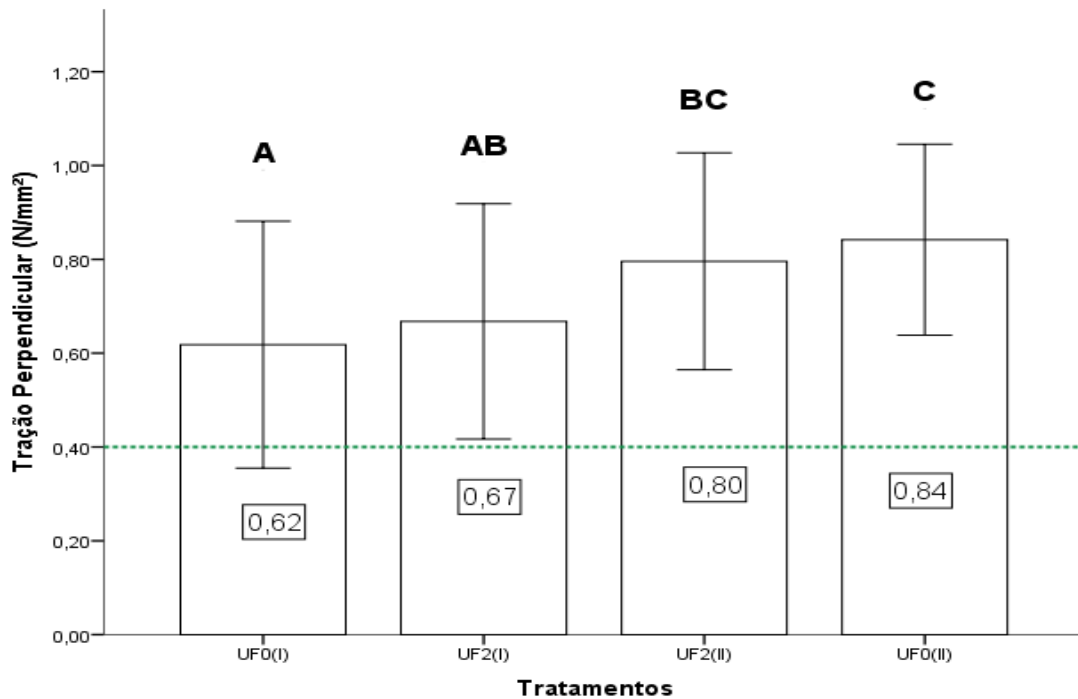


Figura 19 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao ensaio de tração perpendicular na linha de cola, e posterior classificação de Tukey, a 5% de significância. Linha pontilhada representa a norma NBR 14810-2 (2013) para painéis P2 (0,40 N/mm²). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (II) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.

Quanto a norma, ambos tratamentos da Etapa II mantiveram-se acima do esperado para painéis P2 (0,40 N/mm²). A correlação entre a densidade e a tração perpendicular foi de -0,46, sendo significativa, o que explica estatisticamente a relação entre a redução da densidade e aumento da propriedade física. Apesar dos altos valores encontrados, o ganho em ligação interna não representa vantagens frente ao objetivo, visto que as médias anteriores já se mostravam bem acima do requerido pela norma. Apesar disso, os resultados demonstram que o sistema de adesão teve ótima performance, com os tratamentos da Etapa II se enquadrando nos requisitos da norma para painéis P7, para uso estrutural em condições severas de carga, em ambientes úmidos, com valor mínimo de 0,70 g/cm³.

Os resultados encontrados corroboram com outros trabalhos, que demonstraram a capacidade adesiva do AC em painéis particulados. (NAKAMURA, 2018; UMEMURA et al. 2015, 2013; WIDYORINI et al., 2016; YANG et al., 1996; ZAGAR & GRDADOLNIK, 2003, KUSUMAH et al., 2016).

5.3.4.2. Flexão estática

O módulo de ruptura apresentou comportamento contrário à ligação interna, com as resistências dos tratamentos da Etapa II diminuindo com a redução da densidade, porém, mantendo-se dentro do permitido pela norma para painéis P2, de 11 N/mm². UF0(II) e UF2(II) não apresentaram diferença estatística significativa, como pode ser observado na Figura 20. Umemura et al, (2015) encontrou resultados semelhantes para MOR em painéis com partículas de *Pinus sp.* colados com AC e densidade de 0,8 g/cm³ com valor de 20,6 N/mm².

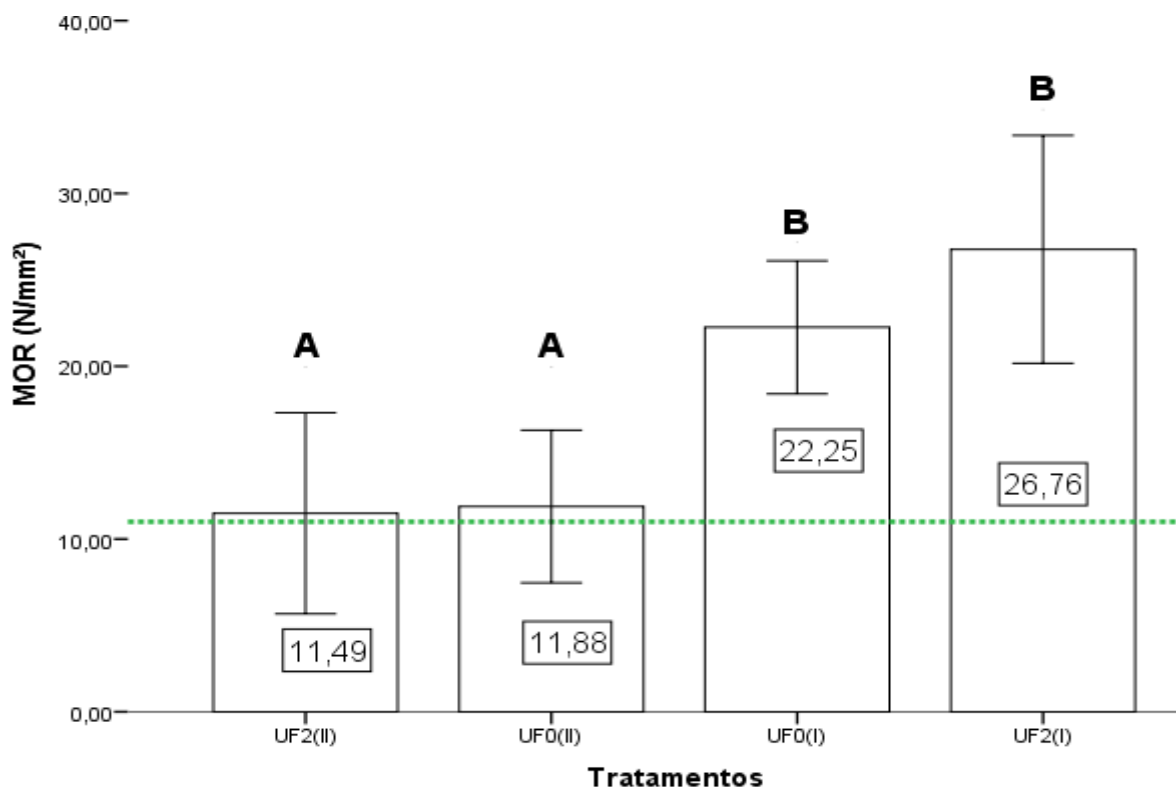


Figura 20 – Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) do módulo de ruptura e classificação de Tukey, a 5% de significância. Linha pontilhada representa a norma NBR 14810-2 (2013) para painéis P2 (11 N/mm²). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (II) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.

O comportamento do módulo de elasticidade foi semelhante ao MOR, em que houve redução das médias encontradas, porém, os tratamentos de Etapa II apresentaram resultados abaixo do valor mínimo exigido pela norma para painéis P2, de 1600 N/mm², representado pela linha verde pontilhada da Figura 20. Houve diferença estatística significativa entre os tratamentos da Etapa I e II, formando dois grupos distintos.

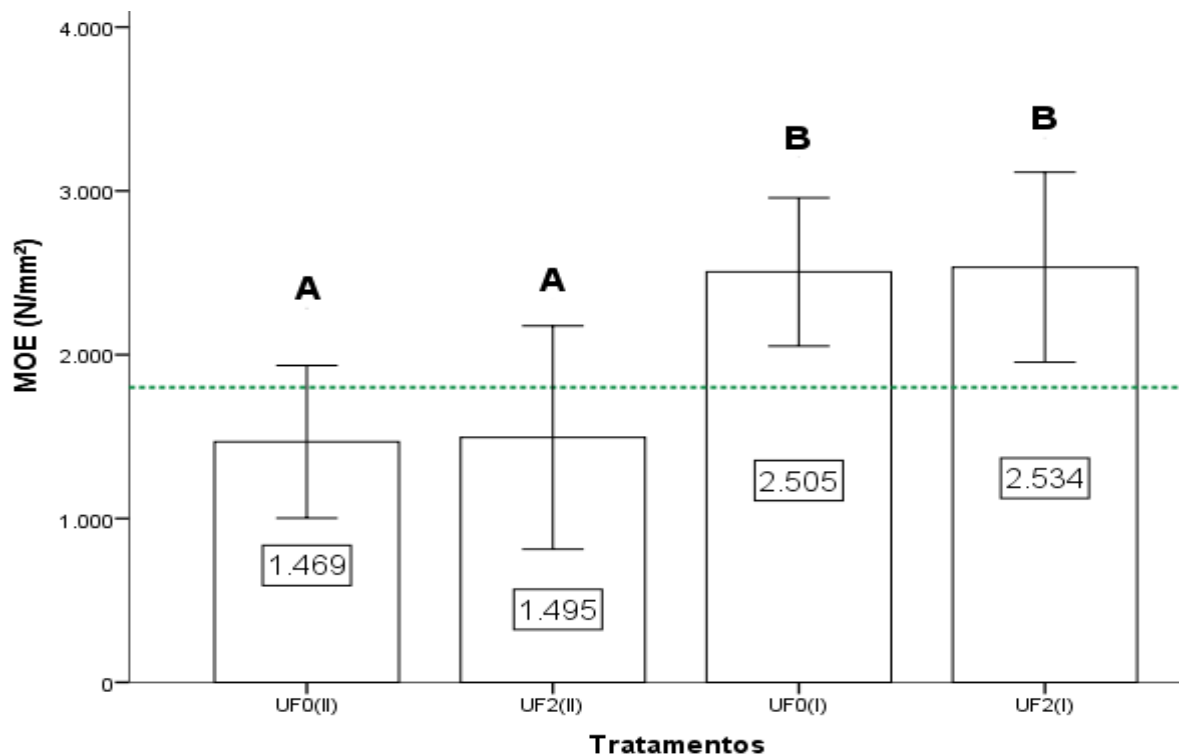


Figura 21 - Médias (colunas) e desvios padrões (barras em T) referentes ao módulo de elasticidade, e posterior classificação de Tukey. . Linha pontilhada representa a norma NBR 14810-2 (2013) para painéis P2 (1800 N/mm²). (I) – tratamentos referentes à Etapa I; (II) – tratamentos referentes à Etapa (II). Letras acima das colunas referentes ao teste de Tukey à 5% de significância.

Iwakiri et al., (2008) em seu estudo da influência da densidade nas propriedades de painéis aglomerados com partículas de *Pinus sp.* colados com 8% de UF em relação a massa seca de partículas, chegaram a valores médios iguais a 9,2 N/mm² (MOR) e 1208 N/mm² (MOE) para painéis com massa específica de 0,57 g/cm³, e 12,4 N/mm² (MOR) e 1557 N/mm² (MOE) para painéis com densidade de 0,64 N/mm².

A correlação de Pearson (R) entre a densidade e as propriedades MOR e MOE foi forte e positiva, iguais a 0,89 e 0,83, respectivamente. A redução da densidade representou uma queda da ordem de aproximadamente 50% do módulo de ruptura e de 65% do MOE.

6. Conclusões e recomendações

- As propriedades físicas e mecânicas dos painéis produzidos foram significativamente dependentes da densidade.
- O AC reagiu de forma diferente em cada uma das resinas: em UF acelerou a polimerização do adesivo, já com o tanino, aumentou o tempo de gelatinização.
- Os painéis com AC não apresentaram diferença significativa suficiente aos controles com relação as propriedades físicas e ambos ultrapassaram o máximo permitido pela norma.
- O AC demonstrou sua capacidade adesiva com resultados de TP, MOE e MOR acima do mínimo requerido para painéis P2, com destaque para UF2(I) e UF2(II). O oposto ocorreu com tanino, com perda de resistência a flexão estática.
- O AC em sua reação com a resina UF mostrou-se como possível substituto a um dos aditivos utilizados na confecção de painéis: o catalisador, sendo capaz também de manter/aumentar a capacidade adesiva dos produtos.
- No geral, as principais vantagens da utilização do AC são os ganhos ambientais da possível substituição de materiais tóxicos por outro de origem renovável, barato e disponível em grande escala.
- Recomenda-se a confecção de painéis com densidades intermediárias as usadas nesse estudo, com formulações adesivas contendo menos UF e mais AC, fazendo o devido controle do teor de sólidos.
- Recomenda-se a realização de novos testes, como análises químicas de espectroscopia de médio infravermelho (MIR), a fim de uma maior compreensão das interações do ácido cítrico com os outros componentes adesivos, como o catalisador.
- Recomenda-se a realização de ensaios de biodeterioração, a fim de conferir a capacidade aumentar a resistência ao ataque de organismos xilófagos neste tipo de produto.
- Recomenda-se a realização de análises de mercado, a fim de comprovar se há viabilidade econômica na substituição de aditivos utilizados na confecção de painéis por bioderivados como o AC.
- Estudar melhor as variáveis envolvidas no processo (temperatura, proporção, tempo de aplicação do AC, umidade das partículas).

Referências bibliográficas

- ALBUQUERQUE, C.E.C., 2002. **Interações de variáveis no ciclo de prensagem de aglomerados**. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, 150 pp.
- ALMEIDA, R. R. **Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schlttdl.** Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, Seropédica – RJ, 63 P., 2010.
- APLICAÇÕES. do Ácido Cítrico na Indústria de Alimentos. **Food Ingredients** (30), 96-103, 2013. Acesso em 08 de 11 de 2019, disponível em <http://www.revista-fi.com/materias/402.pdf>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14810.2- 2013**. Chapas de madeira aglomerada – Parte 2 – Requisitos. 2013.
- CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira et al. Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo de ureia-formaldeído e de taninos de casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden ou de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Revista Árvore**, v. 28, n. 5, p. 715-724, 2004.
- D'ALMEIDA, A.L.F.S. **Influência de Tratamentos Superficiais no Comportamento Mecânico de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Lignocelulósicas**. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos). Rio de Janeiro: UFRJ /Escola de Química, 2007..
- DE FREITAS, Angelo; LENZ, Denise Maria. Produção de painéis de madeira com resíduos de MDF e MDP da indústria moveleira e resina à base de tanino de acácia negra. **Engevista**, v. 21, n. 1, p. 141-153.
- DE MELO, Rafael Rodolfo et al. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. **Floresta**, v. 40, n. 3, 2010.
- HASAN, Marin et al. Citric acid–promising agent for increased biological effectiveness of wood. In: **Proceedings of the 3rd European Conference on Wood Modification**. 2007. p. 275-278.
- HERGERT, Herbert L. Condensed tannins in adhesives: introduction and historical perspectives.
- Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). **MDP – Medium Density Particleboard**, 2019. Disponível em: <https://www.iba.org/mdp-medium-density-particleboard-paineis-de-particulas-de-media-densidade> Acesso em: 08 de novembro, 2019.
- Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). **Relatório IBÁ 2019**. 80pp, 2019. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>
- IWAKIRI, S.; KLOCK, U.; ROCHA, M.P.; SEVERO, E.T.D.; RINCOSKI, C.R.; BORTOLETTO JUNIOR, G.; PIO, N.S. Mistura de espécies na produção de chapas

de partículas estruturais “waferboard”. **Revista do Setor de Ciências Agrárias**, Curitiba, v.14, n.1-2, p.107-114, 1995.

IWAKIRI, S.; LATORRACA, J.V.F.; SILVA, D.A.; GABARDO, J.L.; KLITZKE, R.J.; FOFANO JUNIOR, A.; FABROWSKI, F.; INTERAMENSE, M.T. Produção de chapas de partículas de madeira aglomerada de *Pinus elliottii* (Engelm) e *Eucalyptus dunnii* (Maid). **Revista do Setor de Ciências Agrárias**, Curitiba, v.15, n.1, p.33-41, 1996.

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira Reconstituída.**: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, 1 ed., Vol. I, Curitiba-PR, 2005.

IWAKIRI, Setsuo, et al. Influência da massa específica sobre as propriedades mecânicas de painéis aglomerados. *Floresta*, 2008, 38.3.

KUSUMAH, S.; UMEMURA, K.; YOSHIOKA, K.; MIYAFUJI, H.; & KANAYAMA, K. 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**, n. 84, 34-42, 2016

MATTOS, R. G.; GONÇALVES, R. M.; CHAGAS, F. B. **Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas.** Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2008.

MELO, R. R.; DEL MENEZZI, C. H. S. Influência da massa específica nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados. **Silva Lusitana**, Oeiras - Portugal, v. 18, p. 59-73, 2010.

MEYER B. **Urea-Formaldehyde Resins**, Addison-Wesley, London, 1979.

MOBARAK, F.; FAHMY, Y.; AUGUSTIN, H. Binderless lignocelluloses composite from bagasse and mechanism of self-bonding. **Holzforschung** - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 36, 131-135, 1982.

MORI, F. A. et al. Utilização de resinas a base de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na produção de painéis compensado. **Revista Árvore**, v.23, n.4, p.455-462, 1999.

MOSLEMI, A. A. **Particleboard: Volume 1 Materials**, Southern Illinois University Press, 1974.

NAKAMURA, A.P.D. (2018). **Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco da baía e ácido cítrico como adesivo.** Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.DM - 01/2018, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 118 p.

NASCIMENTO, M.; ROCCO, F.; CHISTOFORO, A. **Painéis de partículas de média densidade (MDP): fabricação e caracterização.** Em Série Didática – Produtos Derivados de Madeira –Painéis de Partícula. São Carlos, 74 pp., 2015.

PAPADOPOULOS, A. N.; HILL, C. A. S. The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. **Holz als Roh-und Werkstoff**, 60, n. 5, 329-332, 2002.

- RENZO, Renata. **Painel estrutural de lâminas paralelas (PLP) de *Eucalyptus grandis* utilizando adesivo resorcinólico, tanino e poliuretano derivado de óleo de mamona.** Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, 2008.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. Handbook of Adhesive Technology, Marcel Dekker, Chapter 19, p. 347-358. 1994.
- SANTANA, M. A. E.; TEIXEIRA, D. E. **Uso do bagaço de Cana-de-açúcar na confecção de chapas aglomeradas.** Brasília, DF: IBAMA, 1996. 36 p.
- STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: an introduction.** 3rd ed. Oxford University Press, New York, 1999.
- UMEMURA, K.; SUGIHARA, O.; KAWAI, S. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard. **Journal of Wood Science**, 3, n. 59, 203- 208, 2013.
- UMEMURA, K.; SUGIHARA, O.; KAWAI, S. 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**, 61, 40-44, 2015.
- UMEMURA, K., UEDA, T., MUNAWAR, S., & KAWAI, S. (2012a). Application of citric acid as natural adhesive for wood. **Journal of Applied Polymer Science**, 123, 1991-1996, 2012.
- VIDAL J. M., Evangelista W. V., Silva J. C., Jankowsky, P. Wood preservation in Brasil: historical, current scenario and trends. **Ciência Florestal**, 25 (1): 257- 271, 2015.
- VUKUSIC, Sandra Bischof et al. Polycarboxylic acids as non-formaldehyde anti-swelling agents for wood. **Holzforschung**, v. 60, n. 4, p. 439-444, 2006.
- WEBER, Cristiane; IWAKIRI, Setsuo. Utilização de resíduos de compensados, MDF e MDP para produção de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 2, p. 405-413, 2015.
- WIDYORINI, R.; NUGRAHA, P.; RAHMAN, M.; PRAYITNO, T. Bonding Ability of a New Adhesive Composed of Citric Acid-Sucrose for Particleboard. **BioResources**, 11(2), 4526- 4535, 2016.
- YANG, C.Q.; XU Y.; WANG, D. FT-IR spectroscopy study of the polycarboxylic acids used for paper wet strength improvement. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 35:4037–4042, 1996.
- ŽAGAR, E.; GRDADOLNIK, J. An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol. **Journal of molecular structure**, 658, 143-152, 2003.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Dados brutos dos ensaios de inchamento em espessura e absorção de água 2 e 24 horas:

Tratamento	% AC	Densidade (g/cm ³)	IE 2H (%)	IE 24H (%)	AA 2H (%)	AA 24H (%)
UF0a	0	0,80	42,37	48,16	55,22	67,75
UF0a	0	0,84	37,31	56,51	47,04	63,25
UF0a	0	0,72	44,65	57,11	61,93	78,99
UF0a	0	0,77	38,82	52,78	55,38	71,09
UF0a	0	0,74	40,60	54,99	61,11	78,07
UF0a	0	0,81	42,99	55,40	69,10	86,68
UF0a	0	0,76	36,23	44,64	65,54	80,26
UF0a	0	0,89	38,48	55,29	61,69	79,24
UF0a	0	0,81	36,97	49,84	66,70	83,80
UF0a	0	0,80	47,26	58,53	66,37	84,68
UF0a	0	0,85	41,47	58,74	55,23	72,78
UF0a	0	0,85	41,07	58,27	45,48	62,29
UF2a	2	0,81	35,62	47,39	54,29	67,44
UF2a	2	0,88	33,72	48,94	43,87	58,75
UF2a	2	0,85	34,25	43,90	54,82	69,60
UF2a	2	0,86	35,49	44,41	65,09	81,58
UF2a	2	0,86	34,38	45,44	50,13	64,53
UF2a	2	0,86	33,63	40,02	61,79	77,08
UF2a	2	0,89	36,40	46,13	48,19	62,13
UF2a	2	0,82	39,49	49,14	56,37	70,75
UF2a	2	0,86	35,59	52,68	46,35	59,99
UF2a	2	0,97	38,73	52,54	42,71	57,99
UF2a	2	0,78	38,70	49,90	53,71	67,07
UF2a	2	0,92	36,63	48,14	60,30	74,40
UF0b	0	0,65	18,64	22,29	65,13	77,94
UF0b	0	0,70	16,88	20,13	62,69	73,53
UF0b	0	0,68	17,59	21,05	63,68	75,90
UF0b	0	0,60	16,61	19,05	79,19	92,91
UF0b	0	0,62	23,38	28,29	76,05	90,16
UF0b	0	0,67	27,29	31,90	75,86	89,26
UF0b	0	0,67	23,52	27,39	82,32	95,49
UF0b	0	0,60	22,66	26,85	93,21	107,06
UF0b	0	0,70	26,89	32,23	74,37	89,20
UF0b	0	0,68	28,15	33,50	73,53	84,52
UF0b	0	0,63	24,22	33,19	93,94	105,54
UF0b	0	0,64	33,03	36,35	90,55	101,89
UF2b	2	0,61	43,81	50,33	117,87	131,65
UF2b	2	0,52	23,71	27,34	88,35	101,33
UF2b	2	0,65	25,02	28,19	82,37	92,48

UF2b	2	0,61	18,59	22,02	96,99	109,10
UF2b	2	0,66	20,23	24,18	81,55	94,93
UF2b	2	0,61	22,72	26,71	68,87	81,16
UF2b	2	0,67	19,81	22,65	86,15	93,83
UF2b	2	0,56	21,11	24,62	68,18	79,16
UF2b	2	0,60	17,87	20,80	85,10	97,68
UF2b	2	0,68	19,58	22,30	72,28	82,82
UF2b	2	0,63	23,88	27,50	78,96	92,06
UF2b	2	0,58	19,36	22,07	83,74	96,07

Apêndice 2 – Dados brutos referentes ao ensaio de flexão estática:

Tratamento	% AC	Densidade (g/cm³)	MOR (N/mm²)	MOE (N/mm²)
UF0a	0	0,98	23,96	2578,89
UF0a	0	0,97	23,72	2706,51
UF0a	0	0,98	19,42	2195,92
UF0a	0	1,00	22,99	2699,73
UF0a	0	0,99	21,18	2345,56
UF2a	2	0,96	24,74	2465,28
UF2a	2	0,90	28,11	2814,36
UF2a	2	0,90	29,41	2829,58
UF2a	2	0,98	26,39	2755,98
UF2a	2	0,91	29,20	2652,41
UF2a	2	0,82	29,66	2494,77
UF2a	2	0,93	30,54	2650,35
UF2a	2	0,88	20,84	1964,19
UF2a	2	0,92	27,51	2558,31
UF2a	2	0,91	21,17	2033,97
UF2a	2	0,83	26,81	2657,83
UF0b	0	0,65	13,01	1656,21
UF0b	0	0,70	15,91	1913,16
UF0b	0	0,68	15,04	1771,27
UF0b	0	0,60	10,47	1362,84
UF0b	0	0,62	9,70	1226,50
UF0b	0	0,67	12,17	1582,01
UF0b	0	0,67	13,48	1509,53
UF0b	0	0,60	9,65	1180,91
UF0b	0	0,70	12,81	1488,01
UF0b	0	0,68	10,36	1453,24
UF0b	0	0,63	9,10	1240,46
UF0b	0	0,64	10,92	1238,25
UF2b	2	0,61	5,51	1021,22
UF2b	2	0,52	9,92	1141,75
UF2b	2	0,65	12,08	1435,09
UF2b	2	0,61	8,52	1008,66

UF2b	2	0,66	13,16	1704,50
UF2b	2	0,61	14,28	1921,97
UF2b	2	0,67	11,24	1448,32
UF2b	2	0,56	15,65	1975,67
UF2b	2	0,60	11,36	1436,14
UF2b	2	0,68	15,37	1961,90
UF2b	2	0,63	10,69	1410,55
UF2b	2	0,58	10,05	1474,14

Apêndice 3 – Dados brutos referentes ao ensaio de tração perpendicular:

Tratamento	% AC	Densidade (g/cm³)	TP (N/mm²)
UF0a	0	0,80	0,47
UF0a	0	0,84	0,36
UF0a	0	0,72	0,58
UF0a	0	0,77	0,65
UF0a	0	0,74	0,57
UF0a	0	0,81	0,72
UF0a	0	0,76	0,50
UF0a	0	0,89	0,77
UF0a	0	0,81	0,73
UF0a	0	0,80	0,62
UF0a	0	0,85	0,65
UF0a	0	0,85	0,80
UF2a	2	0,81	0,77
UF2a	2	0,88	0,75
UF2a	2	0,85	0,32
UF2a	2	0,86	0,63
UF2a	2	0,86	0,66
UF2a	2	0,86	0,73
UF2a	2	0,89	0,74
UF2a	2	0,82	0,73
UF2a	2	0,86	0,69
UF2a	2	0,97	0,68
UF2a	2	0,78	0,57
UF2a	2	0,92	0,75
UF0b	0	0,65	0,95
UF0b	0	0,70	0,95
UF0b	0	0,68	0,89
UF0b	0	0,60	1,06
UF0b	0	0,62	0,79
UF0b	0	0,67	0,79
UF0b	0	0,67	0,73
UF0b	0	0,60	0,78
UF0b	0	0,70	0,76
UF0b	0	0,68	0,76

UF0b	0	0,63	0,86
UF0b	0	0,64	0,78
UF2b	2	0,61	0,72
UF2b	2	0,52	0,71
UF2b	2	0,65	0,70
UF2b	2	0,61	0,54
UF2b	2	0,66	0,79
UF2b	2	0,61	0,95
UF2b	2	0,67	0,82
UF2b	2	0,56	0,84
UF2b	2	0,60	0,93
UF2b	2	0,68	0,82
UF2b	2	0,63	0,81
UF2b	2	0,58	0,91

Apêndice 4 – Dados brutos do coeficiente de correlação de Pearson

		Correlações				
		DENSID.	IE 2H (%)	IE 24H (%)	AA 2H (%)	AA24H (%)
DENSID.	Correlação de Pearson	1	,710**	,777**	-,800**	-,759**
	Sig. (2 extremidades)		,000	,000	,000	,000
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	,599	34,379	55,290	-68,730	-61,705
	Covariância	,013	,731	1,176	-1,462	-1,313
	N	48	48	48	48	48
IE 2H (%)	Correlação de Pearson	,710**	1	,972**	-,475**	-,395**
	Sig. (2 extremidades)	,000		,000	,001	,005
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	34,379	3910,010	5587,083	-3296,373	-2596,992
	Covariância	,731	83,192	118,874	-70,136	-55,255
	N	48	48	48	48	48
IE 24H (%)	Correlação de Pearson	,777**	,972**	1	-,578**	-,497**
	Sig. (2 extremidades)	,000	,000		,000	,000
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	55,290	5587,083	8445,506	-5890,190	-4797,170
	Covariância	1,176	118,874	179,692	-125,323	-102,067
	N	48	48	48	48	48
AA 2H (%)	Correlação de Pearson	-,800**	-,475**	-,578**	1	,991**
	Sig. (2 extremidades)	,000	,001	,000		,000
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	-68,730	-3296,373	-5890,190	12305,023	11546,716
	Covariância	-1,462	-70,136	-125,323	261,809	245,675
	N	48	48	48	48	48

	N	48	48	48	48	48
AA 24H (%)	Correlação de Pearson	-,759**	-,395**	-,497**	,991**	1
	Sig. (2 extremidades)	,000	,005	,000	,000	
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	-61,705	-2596,992	-4797,170	11546,716	11031,011
	Covariância	-1,313	-55,255	-102,067	245,675	234,702
	N	48	48	48	48	48

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

		Correlações		
		DENSIDADE	MOR	MOE
DENSIDADE	Correlação de Pearson	1	,890**	,829**
	Sig. (2 extremidades)		,000	,000
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	,480	28,470	2100,761
	Covariância	,012	,730	53,866
	N	40	40	40
MOR	Correlação de Pearson	,890**	1	,961**
	Sig. (2 extremidades)	,000		,000
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	28,470	2134,202	162470,865
	Covariância	,730	54,723	4165,920
	N	40	40	40
MOE	Correlação de Pearson	,829**	,961**	1
	Sig. (2 extremidades)	,000	,000	
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	2100,761	162470,865	13379426,010
	Covariância	53,866	4165,920	343062,205
	N	40	40	40

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

		Correlações	
		DENSIDADE	TP
DENSIDADE	Correlação de Pearson	1	-,460**
	Sig. (2 extremidades)		,001
	Soma dos quadrados e produtos cruzados	,587	-,357
	Covariância	,012	-,008
	N	48	48
TP	Correlação de Pearson	-,460**	1

Sig. (2 extremidades)	,001	
Soma dos quadrados e produtos cruzados	-,357	1,023
Covariância	-,008	,022
N	48	48

** . A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).
