

TAIS DE LIMA ALVES CARNEIRO

**Influência da mescla de resinas uréia formaldeído e difenilmetano
4,4'- diisocianato (MDI) nas propriedades mecânicas e emissão de
formaldeído de painéis de madeira aglomerada**

Sorocaba
2017

TAIS DE LIMA ALVES CARNEIRO

**Influência da mescla de resinas uréia formaldeído e difenilmetano
4,4'- diisocianato (MDI) nas propriedades mecânicas e emissão de
formaldeído de painéis de madeira aglomerada**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciências dos
Materiais – PPGCM, Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para obtenção do título de
Mestre em Ciências dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Junior
de Menezes

Sorocaba
2017

TAIS DE LIMA ALVES CARNEIRO

**Influência da mescla de resinas uréia formaldeído e difenilmetano
4,4'- diisocianato (MDI) nas propriedades mecânicas e emissão de
formaldeído de painéis de madeira aglomerada**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciências dos
Materiais – PPGCM, Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para obtenção do título de
Mestre em Ciências dos Materiais

Área de Concentração: Materiais
Funcionais e Polímeros de Fontes
Renováveis

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Junior
de Menezes

Sorocaba

2017

Carneiro, Taís de Lima Alves

Influência da mescla de resinas uréia formaldeído e difenilmetano 4,4'- diisocianato (MDI) nas propriedades mecânicas e emissão de formaldeído de painéis de madeira aglomerada / Taís de Lima Alves Carneiro -- 2017.
72f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Aparecido Junior de Menezes
Banca Examinadora: Jane Maria Falstich de Paiva,
Daniel Komatsu
Bibliografia

1. Compósito de madeira. I. Carneiro, Taís de Lima Alves. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979

TAÍS DE LIMA ALVES CARNEIRO

“INFLUÊNCIA DA MESCLA DE RESINAS UREIA FORMALDEÍDO
COM METIL 4,4’ DIISOCIANATO (MDI) NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E EMISSÃO DE FORMALDEÍDO DE PAINÉIS DE
MADEIRA AGLOMERADA”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 08 de dezembro de 2017.

Orientador(a)

Prof. (a) Dr. (a) Aparecido Junior de Menezes
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

Prof. (a) Dr. (a) Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)

Prof. (a) Dr. (a) Daniel Komatsu
FATEC – Faculdade de Tecnologia de Sorocaba



A minha mãe Rosalva Lima, com todo meu amor e gratidão, por todo apoio e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial a Jesus Cristo, autor e consumidor da minha fé, a minha família, meu pai Edgard e minha mãe Rosalva, que sempre acreditaram nos meus sonhos e sonharam comigo.

Agradeço ao meu orientador Dr. Aparecido Junior de Menezes, pelo conhecimento compartilhado, paciência e compreensão.

Agradeço ao professor Dr. Geraldo Bortoletto e seu assistente Alex Canale, da Universidade de São Paulo – USP campus de Piracicaba pela ajuda e orientações.

A minha avó Adelina e minha tia Rosania por todo carinho e incentivo.

Aos amigos Marlete, Sr. Sanz, Renata, David, Alejandro, Cremilson, Fernando e em especial a Patrícia por toda a ajuda e parceria.

Agradeço aos meus amigos da BASF, Celso Ferrari, Ana Cristina, Luiz Sergio, Paschoal, Carla, Raquel por me auxiliarem nesta fase tão importante.

A empresa Eucatex por todo o suporte no desenvolvimento dos produtos e disponibilidade dos equipamentos.

Ao transferir bens materiais, o doador perde a sua posse. Há, porém, alguns atributos intrínsecos que não podem ser transferidos de um indivíduo para o outro, como a beleza e a coragem. O conhecimento, por outro lado, é algo tão importante que o doador pode retê-lo mesmo que o tenha transmitido.

Atribuído a Pitágoras de Samos.

RESUMO

Diversos estudos são realizados a fim de reduzir e até mesmo extinguir o uso de formaldeído em suas diversas aplicações. Isto se deve por conta de sua classificação como agente cancerígeno segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC). A maior parte da produção de formaldeído é destinada para a obtenção de resinas amínicas. Após a síntese destas resinas o formaldeído sendo totalmente reagido não é mais encontrado livre e, portanto, não apresenta riscos quanto à carcinogenicidade. Porém, estas resinas amínicas quando utilizadas como aglutinante em compósitos de madeira, podem liberar formaldeído. Painéis MDP (medium density particleboard) foram produzidos em escala laboratorial utilizando como aglutinante resina uréica formaldeído e a mescla de resina uréica formaldeído com MDI (difenílmetano 4,4' diisocianato). O MDI substituiu parcialmente a resina uréica formaldeído nas concentrações de 10%, 20% e 30% a fim de avaliar nestas mesclas a influência na resistência à tração perpendicular, também conhecido como adesão interna, na determinação do inchamento e absorção de água após a imersão por 2 horas e 24 horas, a emissão de formaldeído e a resistência à flexão. A mescla de resinas foi eficaz para reduzir a emissão de formaldeído e foi possível obter um incremento na resistência a tração e resistência a flexão. Dentre as condições avaliadas, a condição 3, com 20% de metil 4,4' diisocianato (MDI) e 80% de uréica formaldeído foi a que apresentou os resultados mais satisfatórios relacionando custo-benefício, já que um percentual maior de MDI é mais oneroso. Na condição 3 houve a redução de 75% da emissão de formaldeído e os resultados das propriedades mecânicas avaliadas foram satisfatórios em relação aos valores encontrados na literatura, tendo em todas as análises efetuadas um incremento em relação aos painéis produzidos 100% com resina uréica formaldeído.

Palavras-Chave: Emissão de formaldeído. Painéis de madeira aglomerada. MDI. Ureia-formaldeído.

ABSTRACT

Several studies take place in order to reduce and even extinguish formaldehyde use in its various applications. This is due to its classification as a carcinogen according to the International Agency for Research on Cancer (IARC). Most of the formaldehyde production is destined to obtain amino resins. After the synthesis of these resins formaldehyde being fully reacted is no longer found free and therefore presents no carcinogenicity risk. However, these amine resins when used as a binder in wood composites, can release formaldehyde. MDP (medium density particleboard) panels were produced on laboratory scale using as binder urea formaldehyde resin and the mixture of urea formaldehyde resin with MDI (diphenylmethane 4,4 'diisocyanate). The MDI partially replaced the formaldehyde urea resin at concentrations of 10%, 20% and 30% in order to evaluate in these mixtures the influence on perpendicular tensile strength, also known as internal adhesion, in determining swelling and water absorption after immersion For 2 hours and 24 hours, formaldehyde emission and flexural strength. The resin blend was effective in reducing the emission of formaldehyde and an increase in the mechanical properties was possible. Among the conditions evaluated, condition 3, with 20% of methyl 4,4 'diisocyanate (MDI) and 80% of formaldehyde urea, presented the most satisfactory results in relation to cost-benefit. In condition 3, the formaldehyde emission was reduced by 75% and the results of the mechanical properties evaluated were satisfactory. In all analyzes, an increase was observed in relation to the panels produced with urea formaldehyde resin.

Keywords: formaldehyde emission. agglomerated wood panels. MDI. Urea-Formaldehyde.

Lista de Figura

Figura 1 - Representações das várias formas geométricas e espaciais das partículas.	17
Figura 2 - Peça de painel compensado, destacando as camadas.	20
Figura 3 - Corte rotatório de lâmina de madeira.	20
Figura 4 - Processo de fabricação de painel de madeira aglomerada.	22
Figura 5 - Partículas de madeira (A) e partículas de resíduos de grão de cevada (B) usados para painéis de madeira aglomerada.	23
Figura 6 - Aglomerado de madeira sem resíduo de grão de cevada (A), e com 30% de partículas de grão de cevada (B; C; D; E). Partículas de resíduo de grãos de cevada maiores deixaram espaços vazios na estrutura (B). Partículas menores de resíduos de grãos de cevada se depositaram na superfície das partículas (C e D). Partículas de resíduo de grãos de cevada preenchendo os vazios (E).	24
Figura 7 - Processo de fabricação de painel de fibra de madeira.	26
Figura 8 – Reação de obtenção de ureia.	27
Figura 9 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície de fibra de madeira sem tratamento (a) e nanofibra de ligno-celulose (200 RPM4h) proveniente de fibra de madeira.	30
Figura 10 - Estrutura química do MDI monomérico e MDI polimérico.	31
Figura 11 - Processo de produção da BASF de MDI, TDI e Poliois.	32
Figura 12 – reação do grupo hidroxila da madeira com o grupo isocianato do MDI.	33
Figura 13 – Reação de amina com formaldeído (a), Decomposição de resina aminica liberando formaldeído.	34
Figura 14 – Representação da liberação controlada da ureia através das microcapsulas.	37
Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de microcapsulas de ureia. Microcapsulas esféricas de ureia (I), secção em corte (II) e a superfície da esfera (III).	38
Figura 16 – Encoladeira de laboratório da marca IMAL.	44
Figura 17 – Colchão de partículas de madeira.	45
Figura 18 – Prensa de laboratório.	46
Figura 19 – Corpos de prova imersos em água.	47
Figura 20 – Corpos de prova após a imersão em água.	47
Figura 21 – Colagem dos corpos de prova aos blocos de tração.	49
Figura 22 – Dispositivo de análise de resistência à tração em máquina universal de testes.	50
Figura 23 – Dispositivo de análise de resistência à flexão em máquina universal de testes.	51
Figura 24 – Resultados da análise de absorção de água após 2 horas de submersão.	55
Figura 25 – Resultados da análise de absorção de água após 24 horas de submersão.	57
Figura 26 – Resultados da análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersão em água.	58
Figura 27 – Resultados da análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersão em água.	60
Figura 28 – Resultados da análise de resistência a tração perpendicular.	62
Figura 29 – Resultados das análises de resistência à flexão.	63

Lista de Tabela

Tabela 1 – Impacto da tecnologia nas características da madeira.	16
Tabela 2 – Custos das resinas empregadas em compositos de madeira.	33
Tabela 3 – propriedades da resina ureia formaldeído Cascamite UF resin utilizada.	42
Tabela 4 – propriedades da resina MDI utilizada.	42
Tabela 5 – formulações dos painéis de madeira.	43
Tabela 6 – Grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança da análise de absorção de água após 2 horas de submersão.	56
Tabela 7 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de absorção de água após 2 horas de submersão.	56
Tabela 8 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de absorção de água após 24 horas de submersão.	57
Tabela 9 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias da análise de absorção de água após 24 horas de submersão.	58
Tabela 10 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersos em água.	59
Tabela 11 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersos em água.	59
Tabela 12 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersos em água.	60
Tabela 13 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersos em água.	61
Tabela 14 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de resistência a tração perpendicular.	62
Tabela 15 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de resistência a tração perpendicular.	63
Tabela 16 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de resistência a flexão.	64
Tabela 17 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de resistência a flexão.	64
Tabela 18 – resultados da análise de emissão de formaldeído.	65

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

IARC	Agencia internacional de Pesquisa em Câncer
MDI	Difenilmetano diisocianato
MDF	Painel de fibra de madeira
MDP	Painel de madeira aglomerada
UF	Ureia Formaldeído

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Madeira	15
2.1.1 Madeira de reflorestamento	15
2.1.2 Compósitos de madeira	16
2.1.3 Painel compensado	18
2.1.4 Painel de madeira aglomerada (MDP)	21
2.1.5 Painel de fibra de madeira (MDF)	25
2.2 O formaldeído	26
2.3 Uréia	27
2.4 Adesivos	28
2.4.1 Difenilmetano 4,4'- Diisocianato (MDI)	30
2.4.2 Adesivos provenientes de formaldeído	33
2.4.2.1 Resinas Ureia Formaldeído (UF)	33
2.5 Sequestrantes de Formaldeído	35
3 OBJETIVOS	40
3.1 Objetivo geral	40
3.1.1 Objetivos específicos	40
4 METODOLOGIA	41
4.1 Delineamento experimental	41
4.2 Materias primas	41
4.2.1 Partículas de madeira	41
4.2.2 Resina Ureia Formaldeído	41
4.2.3 MDI	42
4.2.3 Emulsão de parafina	42
4.3 Preparação dos painéis de madeira aglomerada	42
4.3.1 Formulação dos painéis de madeira aglomerada	43
4.3.2 Encolagem	43
4.3.3 Formação do colchão	44
4.3.4 Prensagem	45
4.4 Análises Físico – mecânicas	46
4.4.1 Inchamento e absorção de água	46
4.4.2 Resistência à tração interna	49
4.4.3 Resistência à flexão	51
4.5. Análise de emissão de formaldeído	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Absorção de água	55
5.2 Inchamento	58
5.3 Resistência à tração perpendicular	61
5.4 Resistência à flexão	63
5.5 Emissão de formaldeído	64
6 CONCLUSÃO	67
7 REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Toneladas de formaldeído são produzidas ao redor do mundo todos os anos e são empregadas em diversas aplicações, como por exemplo, conservantes na indústria de alimentos e cosméticos, na indústria de plásticos, na indústria têxtil, na obtenção de resinas sintéticas utilizadas na indústria de tintas e vernizes, na fabricação de painéis de compósitos de madeira, etc. Ainda que em pequenas concentrações essa substância está presente no dia-a-dia de todas as pessoas (LESSMMAN, 2008).

Esforços foram despendidos ao longo das últimas décadas para reduzir a utilização do formaldeído. Há tempos já eram conhecidos alguns dos danos que a substância poderia apresentar à saúde. O problema ganhou maior visibilidade nos últimos anos quando o formaldeído foi classificado como agente cancerígeno segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (EPA; IARC, 2016).

Grande parte da produção de formaldeído é destinada para a obtenção de resinas amínicas, como as resinas uréia formaldeído e melamina formaldeído. Após a síntese destas resinas o formaldeído sendo totalmente reagido não é mais encontrado livre e, portanto não apresenta riscos quanto à carcinogenicidade. Porém, estas resinas amínicas quando utilizadas como aglutinante em compósitos de madeira, durante o processo de cura, podem liberar formaldeído (FAZENDA, 2009).

Embora existam alternativas livres de formaldeído, como resinas poliuretanas, resinas acrílicas, que podem ser empregadas como aglutinantes em compósitos de madeira, as resinas uréia formaldeído e melamina formaldeído são, todavia largamente utilizadas por apresentar as melhores características em relação ao custo e propriedades obtidas (ROWELL, 2005).

Políticas cada vez mais restritivas estão sendo adotadas para reduzir a quantidade de formaldeído livre em compósitos de madeira. A comunidade europeia, os Estados Unidos e o Japão estabeleceram regulamentações que restringem a quantidade de formol a níveis muito próximos de zero.

Contudo, é importante avaliar mecanismos para reduzir e até mesmo eliminar a quantidade de formaldeído livre presente em compósitos de madeira comumente aglutinados com resina uréia formaldeído.

O objetivo deste trabalho foi avaliar três diferentes proporções de mescla de resina ureia formaldeído (UF) e difenilmetano 4,4'- diisocianato (MDI) a fim de reduzir a emissão de formaldeído e manter ou aprimorar as demais propriedades tais como absorção de água, inchamento, resistência a tração, resistência a flexão em painéis de madeira aglomerada. A dissertação está estruturada da seguinte forma: neste capítulo, uma breve introdução relatando a problemática, alternativas já conhecidas e a motivação para a realização deste. No segundo capítulo é apresentada uma revisão da literatura a respeito dos compósitos de madeira, os principais adesivos utilizados nestes compósitos e sequestrantes de formaldeído. No capítulo 3 são apresentados os objetivos do trabalho e no capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e a discussão sobre estes e no capítulo 6 a conclusão do trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Madeira

A madeira desempenhou um grande papel no desenvolvimento da atividade humana desde o início da utilização do fogo para cozer alimentos e para aquecer. Desde então o uso da madeira expandiu grandemente (ROWELL, 2005; GLESINGER, 1968).

Por séculos a madeira é empregada para fabricação de móveis, casas, utensílios domésticos, barcos, navios, dentre outros. É um material que apresenta baixa densidade, portanto é leve, possui isolamento térmico e acústico, possui boa resistência mecânica, elevada disponibilidade, renovabilidade. Mesmo após o desenvolvimento e aprimoramento de materiais, como os polímeros sintéticos, ligas metálicas e cerâmicas, a madeira manteve seu espaço e importância (LESSMMAN, 2008; Forest product laboratory, 1974).

Classificada como um compósito natural, a madeira é composta por fibras de celulose ligadas por uma matriz polimérica composta principalmente por lignina. As características da madeira dependem das condições climáticas do local, o relevo, a quantidade de luz recebida, a direção e intensidade do vento, dentre outros fatores. Assim sendo, a madeira extraída de uma árvore apresenta diferenças em relação à madeira extraída de outra árvore, mesmo sendo da mesma espécie (GLESINGER, 1968; Forest product laboratory, 1974).

2.1.1 Madeira de reflorestamento

A indústria madeireira sofre um processo crescente de utilização de madeiras provenientes de reflorestamento. Isso tem-se tornado mais evidente nos últimos anos devido as legislações e questionamentos em relação à exploração das florestas nativas, seja por razões ecológicas, ou pela elevação dos preços das madeiras resultantes das dificuldades de exploração tropical e das grandes distâncias entre as zonas de produção e de consumo. A indústria de produtos à base de madeira se depara com desafios que provocam grandes mudanças, um deles é a crescente expansão do mercado para madeiras mais sustentáveis, exemplificado pela força mercadológica dos “selos verdes”. Um segundo desafio é a necessidade de aumento

da produtividade e do atendimento a padrões de qualidade cada vez mais exigentes. Esse cenário estimulou a exploração da madeira de reflorestamento, principalmente das espécies *Pinus* e *Eucalyptus* (SILVA, 2002).

A tabela 1 demonstra a influência do melhoramento florestal, do manejo florestal e no processamento industrial nas madeiras de reflorestamento.

Tabela 1 – Impacto da tecnologia nas características da madeira.

Característica da matéria prima	Melhoramento Florestal	Manejo Florestal	Processo Industrial
Diâmetro das toras	xx	xx	-
Circularidade das toras	x	xx	-
Conicidade das toras	x	xx	-
Ausência de nos	x	xx	-
Retidão das toras	xx	xx	-
Tensões internas de crescimento	xx	-	xx
Trabalhabilidade (maleabilidade)	-	-	xx
Resistencia mecânica	xx	-	x
Massa específica aparente	xx	x	x
Estabilidade dimensional	xx	-	xx
Aparência (cor)	xx	-	x
Facilidade de serrar e laminar	-	-	xx
Facilidade de secar	x	-	xx
Facilidade em colar	x	-	xx
Acabamento (tintas e vernizes)	-	-	xx

xx= grande influência x= media influencia - = pouca influência ou fator desconhecido

Fonte: SILVA, 2002.

2.1.2 Compósitos de madeira

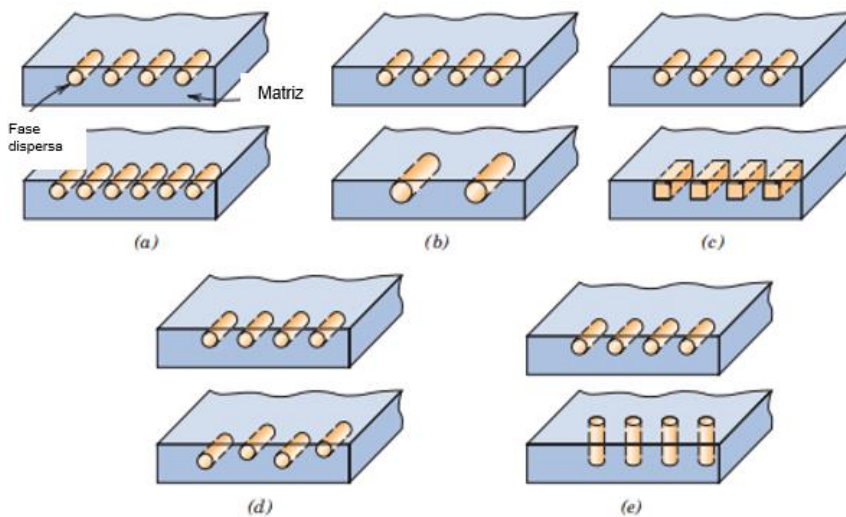
Segundo Callister (2007, p.578):

Um compósito é considerado qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que uma melhor combinação de propriedades é realizado. Há também uma série de compósitos que ocorrem na natureza. Por exemplo, madeira consiste em fibras de celulose cercadas e mantidas unidas por um material mais rígido chamado lignina.

Ou ainda, de acordo com os autores Askeland, Fulay and Wright (2010, pág. 651) “os compósitos são produzidos quando dois ou mais materiais ou fases são usados juntos para dar uma combinação de propriedades que não podem ser alcançadas de outra forma.”

As formas geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa podem influenciar as propriedades de compósito, como demonstrado na figura 1.

Figura 1 - Representações das várias formas geométricas e espaciais das partículas.



(a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação.

Fonte: Callister (2007).

Os defeitos inerentes à anatomia das árvores, as perdas no beneficiamento da madeira, a limitação da prancha de madeira em função da largura do tronco da árvore foram alguns dos fatores que contribuíram para o desenvolvimento da indústria da tecnologia dos compósitos de madeira (ROWELL, 2005; COVOLATO, 2007).

Os compósitos de madeira foram desenvolvidos a fim de superar os defeitos da madeira maciça preservando grande parte de suas propriedades positivas. Muitos destes defeitos podem ser superados durante a produção de painéis, sendo possível obter um produto final com dimensões limitadas apenas ao equipamento disponível e demanda de consumo (COVOLATO, 2007).

Os painéis de madeira possibilitam a utilização de resíduos da indústria de madeira, cascas, madeira de diâmetro reduzido agregando valor a este tipo de material. Como exemplos de compósitos de madeira podem ser citados os painéis de madeira compensada, os painéis de madeira aglomerada, painéis MDF (medium density fiberboard), painéis OSB (oriented strand board) (LESSMMAN, 2008).

Grande parte das indústrias que produzem painéis de madeira reconstituída utilizam madeira de reflorestamento, o que contribui para a redução da exploração de florestas naturais.

2.1.3 Painel compensado

A indústria brasileira de compensados conta com aproximadamente, 300 unidades, com uma capacidade instalada de 2,2 milhões de m³/ano. É um segmento bastante fragmentado, predominando empresas de pequeno porte, com estrutura de produção tipicamente familiar, uma vez que as 40 maiores indústrias respondem por mais de 60% da capacidade instalada (IWAKIRI, S. et al., 2002).

Os principais fatores limitantes ao desenvolvimento da indústria de compensados no Brasil podem ser resumidos em três pontos principais:

- a) deficitária estrutura de produção;
- b) elevados custos da matéria-prima,
- c) inexpressivos investimentos tecnológicos realizados nas unidades produtoras.

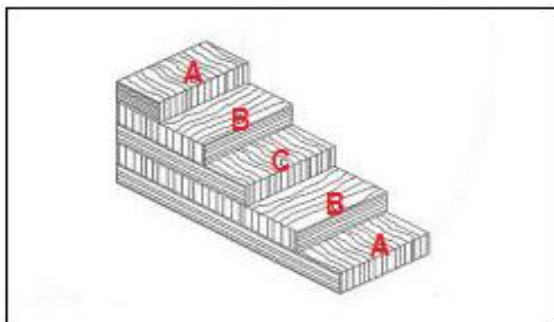
A produção de compensados no Brasil está, em sua maior parte, baseada na utilização de madeiras tropicais, oriundas da Região Amazônica. A madeira de *Pinus*, no entanto, vem ocupando um espaço bastante representativo, a partir de reflorestamentos localizados na Região Sul do País. Os altos custos de transporte também têm levado os fabricantes de compensados localizados nesta região a reduzirem a participação de lâminas originárias da Região Norte. Com isto, vem aumentando o consumo de lâminas de *Pinus* spp., embora existam limitações de qualidade nas lâminas de capa, que continuam sendo trazidas do Norte do País. O potencial silvicultural das espécies de *Pinus* no Brasil é um fator fundamental para a sustentação do parque industrial madeireiro, sendo as mais plantadas e industrializadas o *Pinus elliottii* Engelm. e de *P. taeda*. No entanto, existem muitas outras espécies de *Pinus* tropicais com grande potencial de utilização, que devem ser

objetos de pesquisa tecnológica. As espécies de *Pinus* apresentam a vantagem de rápido crescimento, no entanto existem também algumas limitações técnicas que também influenciam significativamente o processo de colagem dos painéis e a resistência da linha de cola. No caso específico de coníferas de rápido crescimento, as diferenças em densidade entre os lenhos inicial e tardio e, ainda, entre os lenhos juvenil e adulto são limitações técnicas na colagem das lâminas destas espécies. Como regra geral, a grande variabilidade na densidade da madeira de coníferas depende mais da porcentagem relativa do lenho tardio do que da variabilidade das densidades individuais dos lenhos inicial e tardio. Para alcançar êxito no uso dos recursos florestais provenientes de reflorestamentos, os conceitos tradicionais devem ser adaptados às características da matéria-prima, especialmente no que concerne aos crescentes índices percentuais de lenho juvenil existente nas árvores de rápido crescimento (IWAKIRI, S. et al., 2002).

As interações entre as variáveis do processo de produção de compensados são muito abrangentes. Além das características inerentes à madeira, o tipo, a quantidade e a composição do adesivo, assim como os procedimentos empregados na colagem de lâminas, são de importância fundamental na qualidade das chapas. Nos aspectos concernentes à composição do adesivo, as diferentes proporções de resina, de extensor, de água e de catalisador estão relacionadas diretamente com a resistência da linha de cola das chapas produzidas. Para maiores proporções de resina, em partes por peso do adesivo na sua formulação, a qualidade da ligação adesiva será superior. Na condição inversa, com maior grau de extensão, o custo final do adesivo será inferior, no entanto a qualidade da ligação também será inferior. O importante, portanto, seria a otimização da relação custo-benefício, em função dos requisitos técnicos com base nas classes de qualidade do compensado, para o uso a que se destina (IWAKIRI, S. et al., 2002).

O painel compensado é produzido a partir de lâminas de madeira coladas entre si por adesivos. A cada camada de lâmina, o sentido das fibras é perpendicular à outra (figura 2), com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, reduzir os empenamentos, e diminuir a movimentação decorrente da modificação de umidade no ambiente.

Figura 2 - Peça de painel compensado, destacando as camadas.



(A) Camada central, (B) fibras na direção transversal, (C) fibras na direção longitudinal.
Fonte: PFEIL (2003).

As lâminas externas são da mesma madeira das lâminas do miolo do compensado ou de madeira de outra espécie. Normalmente se utilizam madeiras macias para as lâminas do miolo, pois estas costumam ser mais estáveis quanto a movimentos e empenamentos e lâminas com melhor qualidade estética para as camadas externas (ROWELL, 2005; COVOLATO, 2007). Usualmente, o corte com rotação do tronco de madeira em torno do seu eixo contra uma faca é o mais utilizado (Figura 3).

Figura 3 - Corte rotatório de lâmina de madeira.



Fonte: PFEIL (2003).

Os compensados podem ser classificados como standard e naval. O compensado standard é o compensado para uso em ambientes internos. As lâminas são coladas através de resina uréia formaldeído. O compensado naval é o compensado para uso em ambientes externos, as lâminas são coladas com resina fenol formaldeído que possui maior resistência à umidade (COVOLATO, 2007; DIAS, 2005).

Para a produção dos painéis compensados as toras de madeira são cortadas em lâminas de espessura de 1 a 5 mm, que posteriormente são secadas em estufa e o adesivo líquido é aplicado por meio de atomizadores, calandras ou gotejadores. As lâminas são dispostas uma sobre a outra alternando a direção das fibras. É efetuada uma pré-prensagem do painel, na pré prensagem a temperatura é ambiente e posteriormente é efetuada a prensagem à quente onde o adesivo é curado (ROWELL, 2005, ELEOTERIO, 2000).

O painel compensado é utilizado para a fabricação de móveis, portas, revestimentos de parede, forros, formas para concreto, tapumes, etc. Na segunda guerra mundial, barcos torpedeiros e aviões de pequeno porte chegaram a ser fabricados de compensado (COVOLATO, 2007; DIAS, 2005).

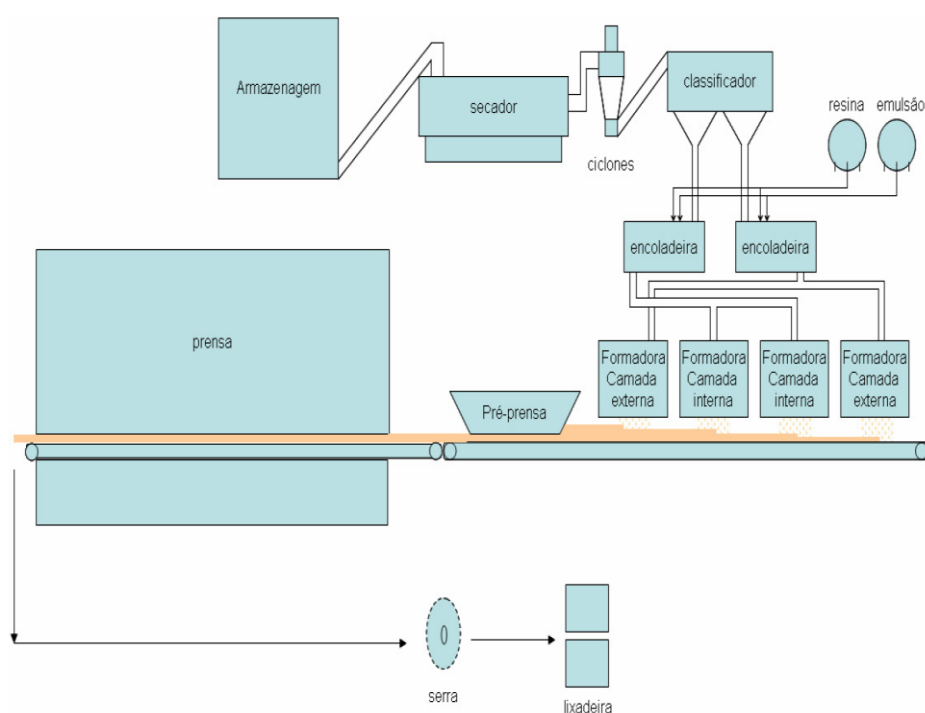
2.1.4 Painel de madeira aglomerada (MDP)

Painéis de madeira aglomerada são obtidos pela colagem de partículas de madeira. Estas partículas utilizadas para a produção de aglomerados muitas vezes são provenientes de madeira de reflorestamento, madeira recicladas, cascas e bagaços (LESSMANN, 2008; ROWELL, 2005).

Após secagem até a umidade desejada, as partículas recebem o adesivo. O adesivo principalmente usado é feito à base de resinas uréia - formaldeído. A aplicação do adesivo é feita por meio de “encoladeiras”, que são equipamentos em forma de tambores cilíndricos, dotados de agitação mecânica interna por meio de pás, nas quais a madeira particulada é misturada com o adesivo. A seguir a madeira com adesivo é distribuída uniformemente sobre uma esteira contínua por meio de um sistema de esteiras e rolos denominado “formadora”. A formadora dispõe as camadas interna e externas sobre a esteira contínua, que por sua vez conduz a uma pré-prensa e a prensa aquecida. O processo de produção de painéis de madeira aglomerada esta

ilustrado na figura 4. A energia térmica fornecida pela prensa às superfícies do material vaporiza a umidade, formando uma frente de vapor que conduz a energia para dentro do painel em formação. Ocorre, então, a cura da resina, consolidando definitivamente o painel (LESSMANN, 2008; ROWELL, 2005).

Figura 4 - Processo de fabricação de painel de madeira aglomerada.



Fonte: LESSMANN, 2008.

O material obtido é cortado em placas, seguindo para o processo de resfriamento e estabilização.

Para a produção do aglomerado se utiliza geralmente madeira pinus ou eucalipto na forma de pequenas toras, costaneiras, cavaco, serragem e outros resíduos de madeira (COVOLATO, 2007).

O uso de recursos alternativos para substituir madeira em painéis aglomerados aumentou nos últimos anos principalmente devido ao esgotamento dos recursos

florestais. Os substitutos potenciais da madeira incluem resíduos de colheita, cascas, plantas, resíduos vegetais, resíduos de polpas, papel reciclado, etc. Dentre eles, resíduos agrícolas estão emergindo como fonte de matérias-primas que fornecem alternativas renováveis e ambientalmente amigáveis, recursos de biomassa para aliviar a alta demanda de madeira. Além de sua abundância e renovabilidade, a utilização de resíduos agrícolas tem vantagens para economia, meio ambiente e tecnologia (CIANNAMEA, E. et al., 2009).

Klimek et al. produziu compósito de madeira aglomerada utilizando resíduo da indústria cervejeira (resíduo de grãos de cevada). O resíduo de grão de cevada é um dos principais subprodutos da indústria da cerveja, que representa cerca de 85% dos seus subprodutos. Foram investigadas as propriedades mecânicas tais como resistência à tração, resistência à flexão, propriedades químicas, físico-mecânicas e estruturais do aglomerado de partículas feitas com resíduos dos grãos usados na produção de cerveja. Este resíduo apresentou em sua composição celulose, lignina e hemiceluloses. As partículas de madeira foram substituídas por resíduos de grãos de cevada em porcentagens de 10, 20, 30 e 50. Na figura 5 foram demonstradas partículas de madeira (A) e partículas de resíduos de grãos de cevada que foram utilizadas para a produção de painéis de madeira aglomerada.

Figura 5 - Partículas de madeira (A) e partículas de resíduos de grão de cevada (B) usados para painéis de madeira aglomerada.

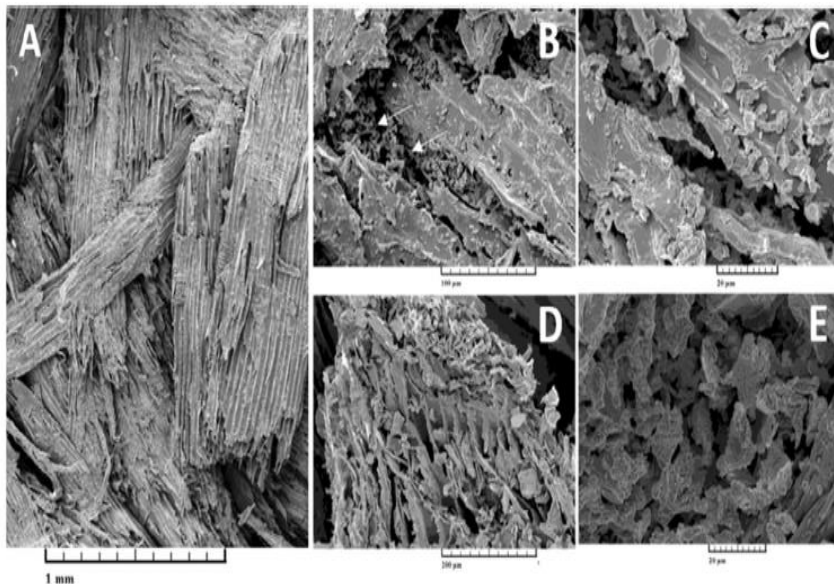


Fonte: KLIMEK et al., 2016.

Os aglomerados com resíduos de grãos de cevada foram produzidos com densidade de $620 \text{ kg} / \text{m}^3$, aglutinados com uma resina uréia formaldeído, e foram testados quanto ao módulo de ruptura, módulo de elasticidade, adesão interna, inchamento e absorção de água. A microscopia foi empregada para estudar a

estrutura interna das chapas (figura 6). Em geral, as propriedades mecânicas dos painéis de partículas baseados em resíduos de grãos de cevada foram menores em comparação com o controle baseado em madeira. Do mesmo modo, o inchamento de espessura e a absorção de água de aglomerados com base em resíduos de grãos de cevada foi maior.

Figura 6 - Aglomerado de madeira sem resíduo de grão de cevada (A), e com 30% de partículas de grão de cevada (B; C; D; E). Partículas de resíduo de grãos de cevada maiores deixaram espaços vazios na estrutura (B). Partículas menores de resíduos de grãos de cevada se depositaram na superfície das partículas (C e D). Partículas de resíduo de grãos de cevada preenchendo os vazios (E).



Fonte: KLIMEK et al. (2016)

As micrografias obtidas através de microscopia de varredura sugeriram que partículas menores de resíduo de grãos de cevada tendem a cobrir as partículas de madeira, o que pode ter potencialmente restringido o nível de adesão interna entre as partículas, explicando a redução de propriedades mecânicas (KLIMEK et al., 2016).

Os resíduos de grãos de cevada mostraram preencher vazios nas placas, como a consequência disso, estas tendem a reter mais água e causar maior inchamento. Klimek et al. concluiu que embora os painéis de partículas baseados em resíduos de

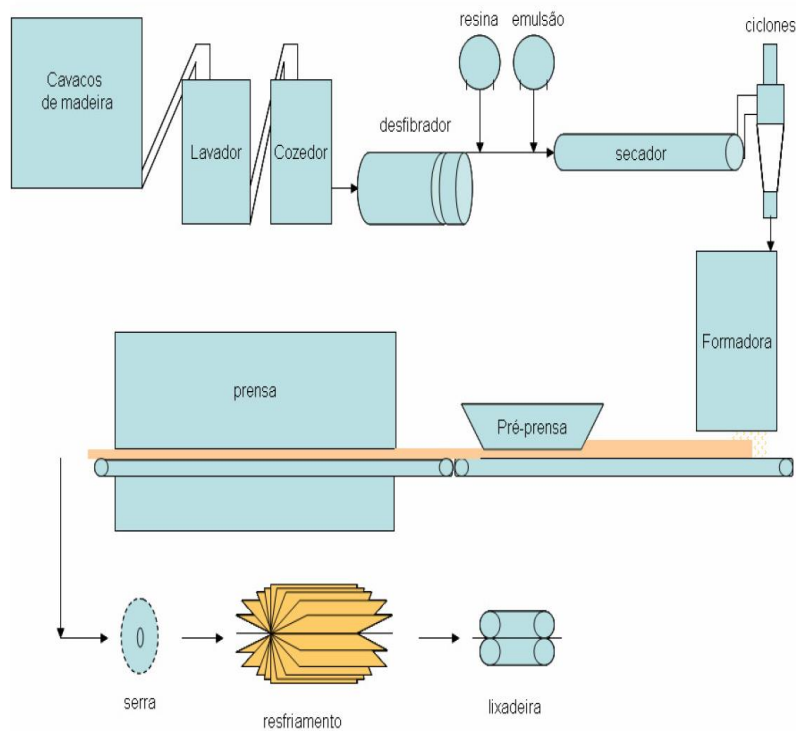
grãos de cevada da indústria de cerveja mostram uma performance reduzida, também pode ser afirmado que os painéis de partículas com 10% de substituição de madeira cumprem os requisitos para painéis de partículas de uso geral, utilizados em condições secas (KLIMEK et al., 2016).

2.1.5 Painel de fibra de madeira (MDF)

Os painéis de fibra de madeira são obtidos a partir do trituração de lascas de madeira de 5 a 10 cm de largura e comprimento por 2 a 5 cm de espessura. Após lavagem e cozimento da madeira com vapor, as lascas entram em um equipamento denominado “desfibrador”, que aplica um esforço de cisalhamento por meio de dois discos paralelos, em alta rotação. A madeira é então reduzida a fibras de 0,1 a 2 cm de comprimento e espessura de dezenas de micra. A mistura destas fibras com água pressurizada e vapor é conduzida por um duto que recebe o adesivo por meio de bicos injetores. Logo a seguir a mistura é injetada para o interior de uma tubulação de 1 a 2 metros de diâmetro, na qual é arrastada por um fluxo de gases quentes proveniente de uma fornalha. Esse transporte pneumático das fibras promove alta turbulência e contato entre fibra e adesivo. Ao final deste tubo, denominado “secador”, o vapor de água é lançado na atmosfera e as fibras com adesivo são recolhidas por um ciclone, sendo conduzidas por um sistema de esteiras e rolos para a esteira contínua de uma prensa aquecida, após a consolidação do painel, o material é cortado em placas (LESSMMAN, 2008; ROWELL, 2005).

A figura 7 apresenta o processo de fabricação de painel de fibra de madeira.

Figura 7 - Processo de fabricação de painel de fibra de madeira.



Fonte: LESSMMAN, V.E, 2008.

2.2 O formaldeído

O formaldeído é o aldeído mais simples e mais utilizado na indústria, de fórmula molecular H_2CO também conhecido como metanal ou aldeído fórmico. Foi descoberto em 1859 por Butlerov quando tentava preparar metileno glicol, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$. É um gás de odor pungente e irritante e é o composto carbonílico mais reativo encontrado na natureza. Existe na “atmosfera” de muitas estrelas e no espaço interestelar. No ar urbano chega a 0,12 ppm. Sua concentração depende muito de outras substâncias, pois é muito reativo. É obtido industrialmente através da oxidação do gás metano. Em temperatura ambiente é encontrado na forma gasosa, porém geralmente é

comercializado na forma aquosa a 37% de massa, denominado formalina ou formol (BARRON, 1949; LESSMMAN, 2008).

A solução de formol polimeriza-se gradualmente na forma de uma massa sólida de coloração branca e insolúvel em água. A esta massa sólida designa-se para formaldeído. Este material pode ser despolimerizado e retornar à condição gasosa como formaldeído ou para a forma de solução aquosa na presença de aquecimento e água (BARRON, 1949; LESSMMAN, 2008).

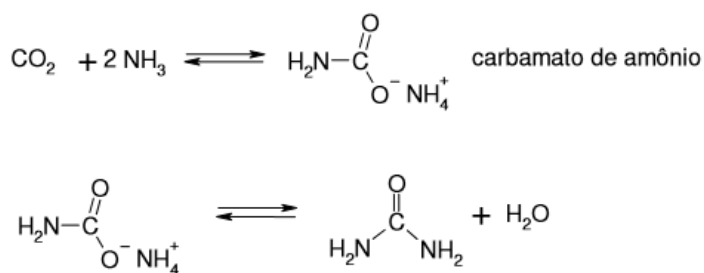
Possui ponto de ebulição -21 °C e massa molar 30,03 daltons. É solúvel em água na forma de metileno glicol. De fato, a concentração de formaldeído não hidratado monomérico em água é muito baixa, geralmente menor que 0,01 %. Formol puro pode existir apenas como vapor diluído. O formol em água está presente na forma de oligômeros do metileno glicol; quando o número de resíduos de monômero é maior que 10, começa a precipitação como paraformaldeído, um pó branco (LESSMMAN, 2008).

2.3 Uréia

Em 1775 a uréia foi descoberta por Roulle e em 1828 foi sintetizada em laboratório por Wohler através do aquecimento do cianeto de amônia. O experimento de Wohler mostrou a possibilidade de sintetizar compostos orgânicos sem a intervenção de organismos vivos (LESSMMAN, 2008; FAZENDA, 2009).

O processo de obtenção da uréia a partir do dióxido de carbono e amoníaco (Figura 8) foi desenvolvido e patentado por I.G Farbenindustrie (FAZENDA, 2009).

Figura 8 – Reação de obtenção de ureia.



Fonte: LESSMAN, V.E., 2008.

2.4 Adesivos

Força adesiva é definida mecanicamente como a força necessária para separar substratos que estão ligados entre si. Nos compósitos de madeira a adesão pode ser de origem primária ou secundária através das cadeias do polímero do adesivo e da interface entre o adesivo e a madeira (ROWELL, 2005).

Nos painéis de madeira o adesivo é responsável por ligar pequenos pedaços de madeira (fibras, partículas, lâminas) com auxílio de pressão e aquecimento com o intuito de formar uma matriz de adesivo-madeira (ROWELL, 2005).

Há três fases diferentes, no qual o adesivo realiza durante o processo de fixação:

- 1) Umedecer as fibras da madeira;
- 2) No processo de prensagem, deve fluir o adesivo;
- 3) Adquirir forma sólida.

A qualidade da colagem será afetada, caso ocorra falhas em algumas dessas fases. (REMADE, 2007).

Os adesivos podem ser inorgânicos, onde a união ocorre pela desidratação do solvente dos adesivos. Os mais comuns são à base de silicatos onde produz ligações com elevada resistência mecânica.

E podem ser adesivos orgânicos, no qual são divididos em dois grupos: sintéticos e naturais. Quanto aos naturais, podem ser de proteínas de origem animal, como a albumina, glutina e caseína ou ser vegetal, como soja, batata, trigo e látex. Quanto aos sintéticos, apresentam boa resistência à água e inibe a ação de micro-organismos, devido a isso, são os mais utilizados pela indústria madeireira (CÉSAR, 2011).

Os adesivos orgânicos sintéticos podem ser separados em duas categorias: termofixos e termoplásticos. A principal propriedade dos termoplásticos é a cura reversível, podendo ser fundidos ou amolecidos quando a temperatura é aumentada e solidifica ao serem resfriados. São usados como solução ou em dispersão em água. Já os termofixos são adesivos que solidificam por ação de reações químicas, é ativada pela temperatura ou catalisadores; são resistentes a umidade e ao calor. Os principais adesivos dessa categoria são o fenol formaldeído, uréia formaldeído, resorcinol formaldeído e os poliuretanos. (FILHO, 2009; CÉSAR, 2011).

Os adesivos são geralmente constituintes não biodegradáveis, e eles podem causar problemas de saúde e ambientais. Além disso, o custo dos materiais à base

de madeira pode aumentar devido ao uso extensivo desses adesivos (KOJIMA et al., 2016).

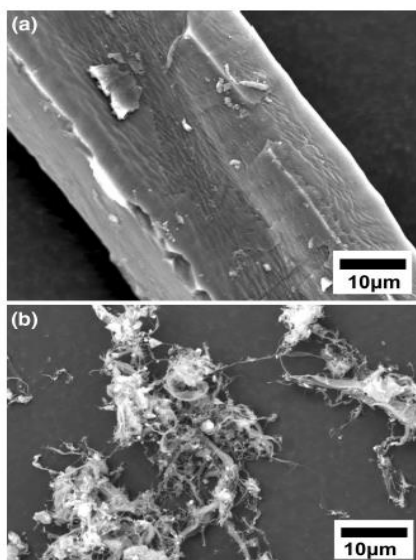
A demanda por materiais à base de madeira para uso em construções tende a crescer. Identificar alternativas para esses adesivos representam grandes desafios (KOJIMA et al., 2016).

O foco global na sustentabilidade exige o desenvolvimento de novos adesivos naturais que não dependem de combustíveis fósseis ou resinas sintéticas. Alguns projetos se concentraram no desenvolvimento de adesivos de madeira naturais, baseados em materiais que utilizam bio-recursos. Alguns adesivos naturais são compostos de ácido cítrico ou ácido láctico, mas estes não foram colocados em prática. No estudo realizado por Kojima foram explorados nanofibras de lignocelulose (KOJIMA et al., 2016).

Embora existam muitos tipos de nanofibras, as nanofibras de celulose tem sido estudadas em diversas aplicações devido a boas propriedades mecânicas quando comparada com outros tipos de nanofibras. As nanofibras de celulose apresentam propriedades superiores quando comparadas as nanofibras de ligno celulose.No entanto, as nanofibras de celulose requerem muito processamento para deslignificação, favorecendo as nanofibras de lignocelulose em termos de produtividade (KOJIMA et al., 2016).

A fabricação da lignocelulose por moagem de disco e moagem de bolas é simples e a incorporação nas fibras de madeira melhora significativamente as propriedades físicas e mecânicas do compósito permitindo a produção de painéis de fibra de madeira sem aglutinantes adicionais. Este incremento das propriedades mecânicas pode ser correlacionado ao intertravamento mecânico que ocorre entre as nanofibras de lignocelulose e as fibras de madeira durante a prensagem dos painéis (KOJIMA et al., 2016). Na figura 9 é possível observar através das micrografias de microscopia de varredura eletrônica a superfície da fibra de madeira e a superfície da nano fibra de lignocelulose.

Figura 9 - Microscopia de varredura eletrônica da superfície de fibra de madeira sem tratamento (a) e nanofibra de ligno-celulose (200 RPM4h) proveniente de fibra de madeira.



Fonte: KOJIMA et al., 2016.

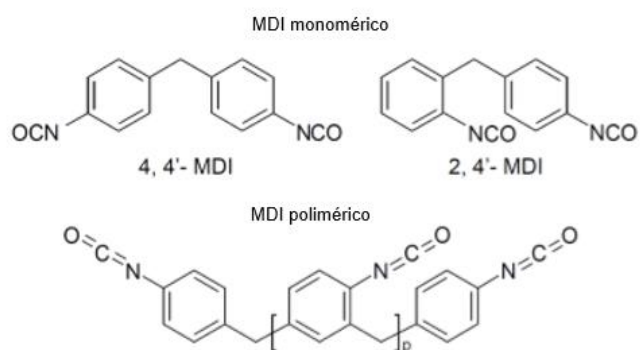
O adesivo pode ser aplicado através de diferentes métodos, sendo estas aplicações por spray, rolo, cortina, lâmina raspadora, entre outros (ZHANGH et al., 2010).

Adesivos com pH muito altos ou muito baixos podem causar detrimento das propriedades mecânicas da madeira e impactar no desempenho do produto final em serviço. Porém, faixas de pH muito restritivas podem limitar a tecnologia dos adesivos e aumentar custo. Adesivos com pH extremamente altos podem criar um ambiente corrosivo que pode afetar as propriedades mecânicas da madeira adjacente a linha de cola (ZHANGH et al., 2010).

2.4.1 Difenilmetano 4,4'- Diisocianato (MDI)

MDI polimérico é composto por isocianatos poliaromáticos, possui coloração marrom, quanto maior a massa molar, maior a sua viscosidade e funcionalidade (TAN, 2012; PAPADOULOS, 2002). A figura 10 apresenta a estrutura química do MDI monomérico e do MDI polimérico.

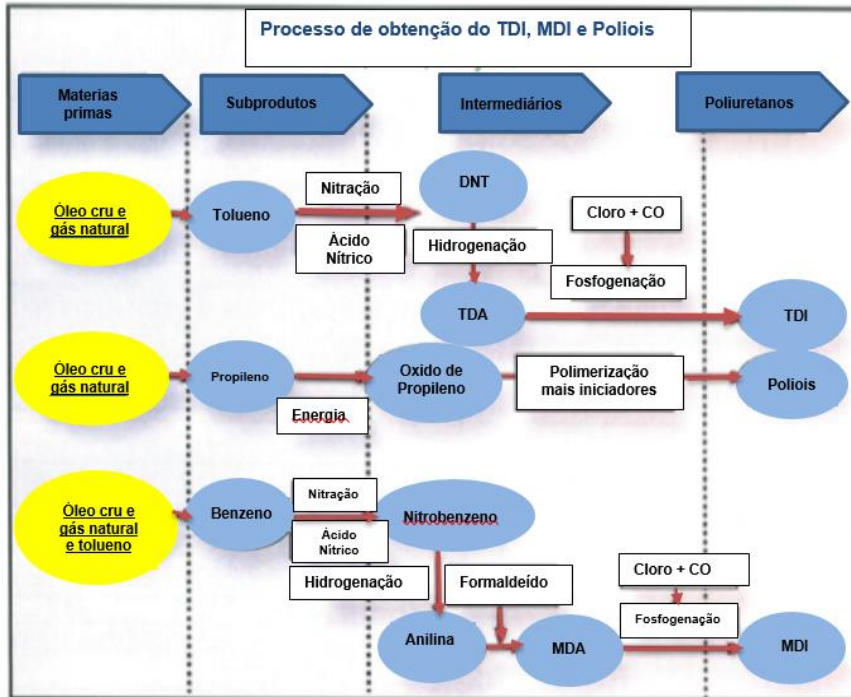
Figura 10 - estrutura química do MDI monomérico e MDI polimérico.



Fonte: Adaptado de TAN, R., 2012.

O MDI é obtido a partir de uma combinação de petróleo, gás natural, e tolueno. O processo de produção do MDI pelo grupo BASF é baseado na nitração do benzeno e a hidrogenação para se tornar anilina. A anilina é condensada com formaldeído para produzir metileno dianilina (MDA) o qual é então feito reagir com fosgênio (gás cloro e monóxido de carbono) para formar o MDI, este processo esta ilustrado na figura 11(TAN, 2012).

Figura 11 - Processo de produção da BASF de MDI, TDI e Poliois.



Fonte: Adaptado de BASF, 2009.

O MDI é na maior parte de sua produção empregado para as fabricações de espumas poliuretanas rígidas, que são isolantes térmicos empregados em refrigeradores, construção civil, dentre outros (TAN, 2012).

Devido ao elevado custo quando comparado com adesivos provenientes do formaldeído, o MDI é empregado comumente em painéis de madeira de uso exterior, onde é requerida maior resistência à água e melhoria na resistência à tração.

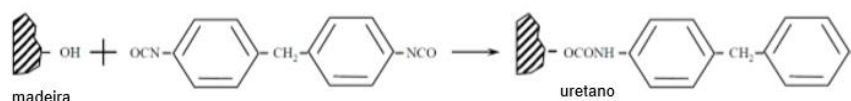
Na tabela 2 são apresentados os custos dos adesivos comumente empregados na produção de compósitos de madeira.

Tabela 2 – Custos das resinas empregadas em compósitos de madeira.

Resina	Abreviação	Custo (USD/lb)	Uso
Polivinil acetato	PVA	0,1	interior
Ureia formaldeído	UF	0,30 - 0,37	interior
Melamina formaldeído	MF	0,69 - 0,78	exterior limitado
Fenol formaldeído	PF	0,32 - 0,52	exterior
difenilmetano diisocianato	pMDI	0,93 - 1,06	exterior

Fonte: SMITH, 2012.

Os grupos isocianatos presentes no MDI reagem com os grupos hidroxila da madeira (figura 12) formando ligações uretânicas irreversíveis (TAN, 2012).

Figura 12 – Reação do grupo hidroxila da madeira com o grupo isocianato do MDI.

Fonte: TAN, 2012.

Resinas MDI apresentam boa molhabilidade e penetrabilidade na madeira devido à baixa viscosidade e baixa tensão superficial. Um fator importante é o controle da penetrabilidade do MDI para a garantia da boa aderência do sistema (SHONNENSCHNEIN et al., 2005; BASF, 2009).

2.4.2 Adesivos provenientes de formaldeído

Os adesivos mais comuns utilizados em compósitos de madeira são baseados em reações do formaldeído com fenol, ureia e melamina. O formaldeído reage com um nucleófilo formando um derivado hidróxi-metílico. Os grupos desses derivados hidróxi-metílicos sofrem uma reação de condensação e eliminam uma molécula de água (FAZENDA, 2009).

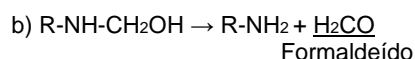
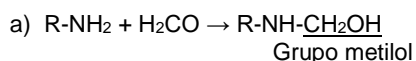
2.4.2.1 Resinas Ureia Formaldeído (UF)

As resinas ureia formaldeído apresentam um dos mais importantes sistemas de adesivo termorrígido, com o maior consumo de tonelagem na indústria de processamento de madeira devido ao baixo custo, rápida cura, não é inflamável, possui coloração clara e boa solubilidade em água. Porém possui baixa resistência à água e libera formol (ROWELL, 2005; POPOVIC et al. 2011).

As resinas ureia-formaldeído são sintetizadas numa relação molar formol-uréia 2:1 em pH alcalino e são solúveis em água e etanol. A polimerização é feita através da adição de um catalisador ácido, como por exemplo, o ácido p-tolueno sulfônico e benzeno sulfônico. A preparação das resinas melamínicas é similar à resina uréia-formol, porém a melamina possui seis hidrogênios ativos, ou seja, a melamina pode reagir com até seis moléculas de formaldeído. A relação molar de formaldeído para melamina pode variar de 3 moléculas de formol para 1 molécula de melamina a 6 moléculas de formol para uma molécula de melamina. As propriedades das resinas melamínicas podem variar de acordo com esta relação (FAZENDA, 2009).

O grupo metilol durante o processo de cura das resinas amínicas tendem a liberar formaldeído conforme demonstrado na figura 13 (ROWELL, 2005).

Figura 13 – Reação de amina com formaldeído (a), Decomposição de resina amínica liberando formaldeído.



Fonte: FAZENDA, 2009.

A partir da década de 70, estando ainda em processo, os estudos ambientais e toxicológicos voltados para agentes cancerígenos pressionaram os fabricantes de resinas e painéis a diminuir as emissões de formol. E em paralelo, surgiram também novas tecnologias aplicadas ao estudo de estruturas químicas, resultando em novas pesquisas direcionadas à química envolvida nas resinas Uréia-Formaldeído (KATSUKAKE, 2009).

Atualmente o Brasil não investe, de forma considerável, em pesquisas voltadas para este campo, importando tecnologia e resultados científicos. Dessa forma, as

principais empresas do setor de produção de resina uréia formaldeído utilizam tecnologia estrangeira (KATSUKAKE, 2009).

No estudo realizado por Samarzija et al. as resinas uréia formaldeído foram sintetizadas com dióxido de silício nanométrico a fim de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de madeira produzidos a partir deste novo adesivo. Estes híbridos orgânicos-inorgânicos demonstraram uma boa performance e um incremento nas propriedades mecânicas nos painéis de madeira produzidos a partir desta resina (SAMARZIJA et al., 2014).

2.5 Sequestrantes de Formaldeído

Os sequestrantes de formaldeído comumente empregados contêm aminas primárias ou secundárias como a uréia, a amônia, a melamina. Estes sequestrantes de formol devem ser cautelosamente empregados, pois podem afetar outras propriedades dos painéis de madeira, como por exemplo, a interferência nas propriedades físicas e mecânicas, interferência na velocidade do processo de produção. Tanino, resorcinol, peróxidos são sequestrantes de formol mencionados na literatura como caros e pouco efetivos (BORAN, 2011).

No trabalho realizado por Boran (2011), foi investigado a adição da uréia, da propilamina, metilamina, etilamina e ciclopentalamina para a redução dos níveis de formaldeído e os efeitos destas aminas nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis. A ciclopentalamina apresentou maior redução nos níveis de formaldeído liberados, porém apresentou interferências negativas nas propriedades físicas e mecânicas (BORAN, 2011).

Darmawan et al. (2015) avaliaram o efeito da adição de carvão ativado na emissão de formaldeído e verificou a redução de até 33% na liberação do formol sem influência nas propriedades mecânicas (DARWANAN et al., 2015).

No estudo realizado por Costa et al (2013) foram avaliados três sequestrantes de formaldeído em painéis de madeira: o metabissulfito de sódio, o bissulfito de amônia e a uréia, neste estudo o metabissulfito de sódio apresentou os melhores resultados quanto à redução da emissão de formaldeído (COSTA et al., 2013).

O furfural é um importante material renovável, que pode ser obtido através do milho, da aveia, do trigo e da serragem. É empregado como solvente para muitos materiais orgânicos. O furfural sofre as mesmas reações que outros aldeídos e pode ser considerado um possível substituto para o formaldeído em sínteses de adesivos para madeira. Entretanto, sua reatividade é baixa quando sintetizado com uréia, logo seu uso é limitado. Todavia, apresenta um potencial uso em síntese de resinas uréia formaldeído podendo reduzir a emissão de formaldeído (ZHANG et al., 2014).

Park investigou a relação entre a estabilidade hidrolítica e a cura de resinas uréia formaldeído com diferente relação molar a fim de entender a hidrólise durante a cura da resina uréia formol responsável pela liberação de formaldeído em serviço. Quando a relação molar formaldeído/uréia diminui aumenta a estabilidade hidrolítica, por sua vez a estabilidade hidrolítica diminui quando o tamanho da partícula da resina é reduzido (PARK, 2011).

Zhao e Jahanshahi apresentaram como alternativa de adesivo de fonte renovável para compósito de partículas de madeira a resina tanino e a mescla de resina tanino com sacarose onde foi otimizado a relação entre os compostos acima foram observados bons resultados nas propriedades mecânicas sendo esta uma alternativa livre de formaldeído (ZHAO, 2014; JAHANSHAEI, 2012).

A emissão de formaldeído e compostos orgânicos voláteis diminuiu em estudos realizados através do controle de algumas etapas do processo para o acabamento final de compósitos de madeira. Foi demonstrado que através de diferentes tecnologias de recobrimento com papel decorativo impregnado com melamina, overlay, tintas diminui-se a emissão de formol (KIM, 2009; PARK et al, 2013).

Ye utilizou na síntese de resinas uréia formaldeído o glicidil éter a fim de investigar a influência na emissão de formaldeído e as propriedades mecânicas do compósito. Quando o percentual de glicidil éter sobre uréia empregado foi em torno de 20-30% foram evidenciados resultados inferiores de emissão de formaldeído (YE et al., 2012).

Geralmente, sequestrantes de formaldeído são agentes reativos como a uréia a melamina, alquilaminas ou amidas, taninos, poliéter fluorado, borax penta hidratado e inorgânico ou nanopartículas orgânicas, que podem combinar com formaldeído através de reação química ou interação física. Porém a maioria dos sequestrantes de formaldeído podem apenas pressionar o formaldeído livre em um curto período. Além disso, o rápido consumo de formaldeído diminui drasticamente a relação molar uréia formaldeído da resina, o que pode resultar na perda de desempenho do adesivo.

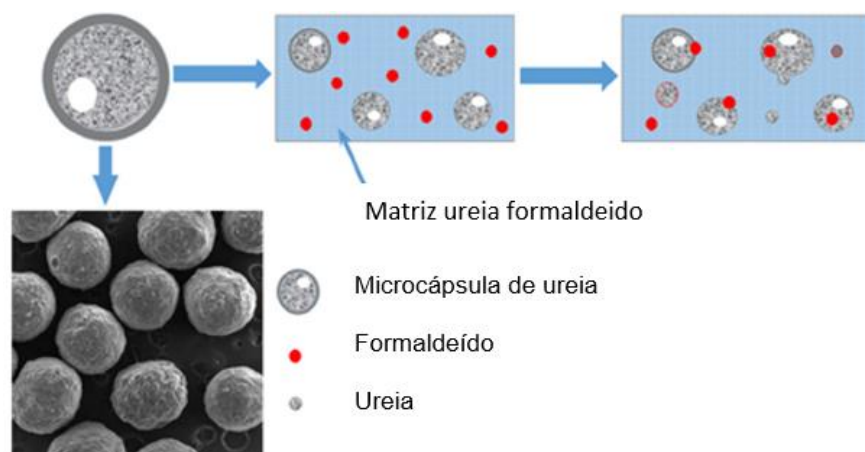
Sequestrantes de formaldeído macromoleculares são relatados como boas alternativas pois podem reforçar as propriedades da resina ao mesmo tempo que inibem a liberação de formol, embora sua aplicação ainda seja limitada (DUAN et al., 2015).

O desenvolvimento de um sequestrante de formaldeído reativo, liberado lentamente, visa garantir o efeito num maior período de tempo. Para tal ação sequestrantes de formaldeído microencapsulados com liberação controlada são estudados.

A tecnologia utilizada no encapsulamento de drogas, alimentos e células foram aplicadas em alguns campos fronteiriços da ciência, como a tecnologia controlada de entrega de medicamentos. Contudo, para o controle de emissão de formaldeído durante a aplicação em painéis de madeira compensada a investigação sobre a técnica de microencapsulação ainda é bastante limitada (DUAN et al., 2015).

DUAN et al. (2015) através do encapsulamento de uréia solúvel em água por etilcelulose insolúvel em água, liberou uréia em estado aquoso controladamente (figura 14).

Figura 14 – representação da liberação controlada da uréia através das microcápsulas.



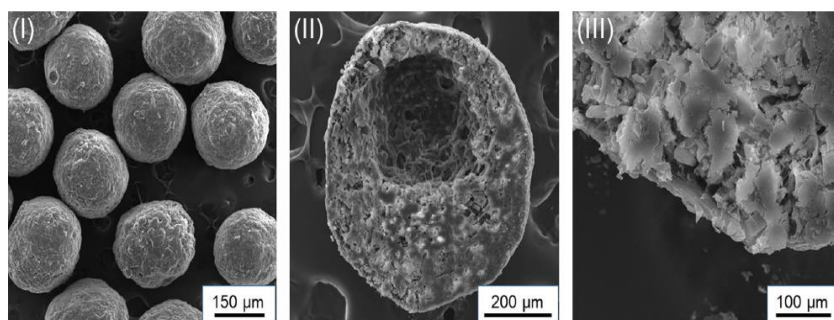
Fonte: DUAN et al., 2015.

No trabalho realizado por DUAN et al., foram preparadas as microcápsulas de uréia em partículas pequenas uniformemente dispersas cercadas por etilcelulose

através do método de dessecação intra-líquido. Estas microcápsulas puderam ser diretamente adicionadas no sistema e resina ureia formaldeído.

Na figura 15 foi possível evidenciar que as microcápsulas não se comportaram como uma esfera rígida e sólida. A microscopia de varredura eletrônica revelou uma estrutura oca e porosa. O vazio e os poros dentro das esferas devem ser causados pela volatilização de acetona utilizada como solvente da etilcelulose na fase interna da dispersão inicial de fase múltipla. Considerando os componentes da preparação, a casca porosa deve ser composta por etilcelulose que encapsula pequenas partículas de uréia. A formação do vazio interno, bem como a estrutura porosa contribuíram positivamente para o aumento da área específica da microcápsula, o que beneficia a adsorção de pequenas moléculas reagentes como o formaldeído (DUAN et al., 2015.).

Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de microcápsulas de uréia. Microcápsulas esféricas de uréia (I), seção em corte (II) e a superfície da esfera (III).



Fonte: DUAN et al., 2015.

A liberação de uréia na fase inicial pode atuar diretamente e reduzir o formaldeído livre. E a uréia liberada lentamente através das microcápsulas eliminam o formaldeído gerado pela decomposição de ligações fracas na matriz uréia formaldeído (DUAN et al., 2015).

Duan et al. concluiu que as microcápsulas de uréia podem ser aplicadas como sequestrante de formaldeído efetivo a longo prazo. O teste do comportamento de liberação controlada de uréia da microcápsula indicaram que a mesma foi liberada progressivamente. Os resultados mostraram que as microcápsulas possuem boa termoestabilidade e excelente propriedade rígida para resistir altas temperaturas e pressão. Os resultados de desempenho medidos demonstraram que a emissão de

formaldeído da madeira compensada caiu significativamente com o aumento gradual das microcápsulas acompanhado da ligeira deterioração da adesão interna (DUAN et al., 2015.).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a influência da mescla de resinas uréia formaldeído e difenilmetano 4,4" diisocianato (MDI) na emissão de formaldeído em painéis de madeira aglomerada.

3.1.1 Objetivos específicos

Avaliar a influência da mescla de resinas uréia formaldeído e difenilmetano 4,4" diisocianato (MDI) na resistência a flexão, absorção de água, inchamento e resistência a tração em painéis de madeira aglomerada.

4 METODOLOGIA

4.1 Delineamento experimental

Com o objetivo de avaliar os efeitos da mescla de adesivo uréia formaldeído com MDI foram produzidos painéis experimentais de 30 cm por 30 cm e 15 mm de espessura. Foram realizadas quatro formulações, cada qual com 5 repetições, totalizando 20 painéis produzidos.

Na primeira formulação foi utilizado como adesivo 100% a resina uréia formaldeído (UF), nas demais formulações a UF foi substituída em 10%, 20% e 30 % por MDI.

Foram efetuadas as análises da resistência à tração perpendicular, também conhecido como adesão interna, determinação do **inchamento** e absorção de água após a imersão por 24 horas, emissão de formaldeído e resistência à flexão.

Comentado [AJdM1]: Inchamento ou intumescimento? Vem do inglês Swelling?

Comentado [TdLAC2R1]: Inchamento e bastante usual, a própria norma trata como inchamento, vem do swelling.

4.2 Materias primas

4.2.1 Partículas de madeira

Foram utilizados cavacos de madeira de eucalipto citriodora proveniente de reflorestamento. A umidade destas partículas estava entre 3 -5%.

4.2.2 Resina Ureia Formaldeído

A resina ureia formaldeído utilizada foi o Cascamite UF resin fabricada pelo fornecedor Hexion. As propriedades desta resina estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades da resina ureia formaldeído Cascamite UF resin utilizada.

Propriedades	Valor	Unidade de medida
Teor de não voláteis (1g/3h/105°C)	64 – 66	%
Viscosidade Brookfield (LVF 2 / 30 / 25°C)	400 – 800	cP
pH (25°C)	11 – 13	-
Gel time	120 – 180	Segundos

Fonte: HEXION, 2015.

4.2.3 MDI

O MDI utilizado foi o Desmodur 4420V do fornecedor Covestro que contém 100% de ativo. As propriedades do MDI utilizado estão descritas na tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades da resina MDI utilizada.

Propriedades	Valor	Unidade de medida
Teor de NCO	30,5 - 32,5	% peso
Viscosidade (25°C)	160 – 240	mPa.s
Acidez	Máx. 200	ppm HCl
Densidade (20°C)	~ 1,23	g/cm ³

Fonte: COVESTRO, 2015.

4.2.3 Emulsão de parafina

Foi empregada emulsão de parafina do fornecedor Hexion com 70% de não voláteis, esta possui a finalidade de diminuir a higroscopicidade do aglomerado.

4.3 Preparação dos painéis de madeira aglomerada

Os painéis foram preparados com densidade alvo de 630 kg/m³. Para obter a massa partícula de madeira para cada painel foi utilizada a equação 1.

Equação 1: equação do cálculo de densidade.

$$d = m/v$$

onde:

d= densidade

m= massa

v= volume

$$m = 630 \cdot 0,3 \text{ m} \cdot 0,3 \text{ m} \cdot 0,015 = 0,850 \text{ Kg}$$

Para cada painel foi pesado 850 g de partícula de madeira, considerando a massa das partículas anidra, as partículas de madeira utilizadas tinham 4% de umidade.

4.3.1 Formulação dos painéis de madeira aglomerada

As formulações dos painéis de madeira manufaturados experimentalmente estão descritas na tabela 5. Para cada formulação foram produzidos 5 painéis de prova nas dimensões de 30 cm por 30 cm por 15 mm. Na formulação 1 foi utilizado apenas a resina ureia formaldeído como adesivo, nas formulações 2, 3 e 4 foram substituídos 10%, 20% e 30% em massa da resina ureia formaldeído por MDI respectivamente. A resina ureia formaldeído utilizada possui teor de sólidos de 65% e a substituição por MDI que por sua vez possui teor de sólidos de 100% foi efetuada de acordo a quantidade de ureia formaldeído anidra.

Tabela 5 – formulações dos painéis de madeira.

Formulação	1	2	3	4
Madeira	100,00	100,00	100,00	100,00
UF (65%)	13,00	11,70	10,40	9,10
MDI	-	0,85	1,70	2,54
Parafina	1,00	1,00	1,00	1,00

Fonte: autora

4.3.2 Encolagem

A encolagem foi efetuada em um misturador de laboratório denominado encoladeira da marca Imal (figura 16). O equipamento consiste em um recipiente com um eixo central horizontal, provido de pás que revolvem o material, enquanto o adesivo é borrifado através de bicos pressurizados por ar comprimido. Cada encolagem teve duração de 15 minutos á 15 rpm com vazão de aproximadamente 8 mL/min.

Figura 16 – Encoladeira de laboratório da marca IMAL.



Fonte: autora.

4.3.3 Formação do colchão

A formação do colchão foi efetuada em uma caixa de metal quadrada sem fundo sobre uma placa de aço. A camada foi distribuída uniformemente e foi efetuada a pré-prensagem a frio durante 5 minutos (figura 17).

Figura 17 – Colchão de partículas de madeira.



Fonte: autora

4.3.4 Prensagem

Após a formação do colchão este foi levado à prensa hidráulica de laboratório da marca Joos (figura 18) pré-aquecida a 180°C, onde foi programada a seguinte condição de prensagem:

- 1 min para fechar e atingir 35 Kgf/cm²
- 8 min a 180°C e 35 Kgf/cm²
- 1 min para abrir a prensa.

Os painéis foram retirados e resfriados a temperatura ambiente.

Figura 18 – Prensa de laboratório.



Fonte: autora.

4.4 Análises Físico – mecânicas

4.4.1 Inchamento e absorção de água

A análise foi realizada conforme a NBR 14810-3. Dez corpos de prova de cada condição foram cortados nas dimensões de 50 mm por 50 mm. Um recipiente com temperatura controlada termostaticamente (banho Maria) foi preenchido com água destilada e a temperatura da água foi ajustada a 20°C (Figura 19).

Foram efetuadas as medições de espessura e a massa de cada corpo de prova. Posteriormente, os corpos de prova foram submersos em água de modo que o nível da água estivesse 25 mm da superfície superior do corpo de prova.

Figura 19 – corpos de prova imersos em água.



Fonte: autora.

Após 2 horas e após 24 horas de imersão os corpos de prova foram retirados do recipiente e o excesso de água foi removido com auxílio de um papel absorvente (figura 20). Subsequentemente foi medida a espessura e a massa do corpo de prova.

Figura 20 – corpos de prova após a imersão em água.



Fonte: autora.

Para calcular o inchamento da espessura do corpo-de-prova foi utilizada a equação 2.

Equação 2: cálculo do inchamento em espessura do corpo de prova.

$$I = \frac{(E1 - E0)}{E0} \times 100$$

Onde:

I é o inchamento em espessura do corpo-de-prova, em percentagem;

E1 é a espessura do corpo-de-prova após o período de imersão considerado, em milímetros;

E0 é a espessura do corpo-de-prova antes da imersão, em milímetros.

Para o cálculo de absorção de água foi utilizada a equação 3:

Equação 3: cálculo de absorção de água.

$$A = \frac{(M1 - M0)}{M0} \times 100$$

Onde:

A é a absorção de água, em percentagem;

M1 é a massa do corpo-de-prova após imersão, em gramas;

M0 é a massa do corpo-de-prova antes da imersão, em gramas.

Os resultados referentes às médias dos valores avaliados entre corpos-de-prova foram expressos em percentagem (%).

4.4.2 Resistência à tração interna

A análise foi efetuada conforme a NBR 14810-3. Os corpos de prova foram cortados nas medidas de 50 mm por 50 mm. A superfície foi lixada em ambas as faces do corpo de prova a fim de conferir maior homogeneidade com uma lixa de grana 80.

Os corpos de prova foram colados nos blocos de tração pelas superfícies com auxílio de uma cola Jet Melt quente (figura 21).

Figura 21 – colagem dos corpos de prova aos blocos de tração.



Fonte: autora.

Após ter sido efetuado a colagem do corpo de prova nos blocos de tração, este foi acoplado em uma máquina universal de testes modelo IMAL IB600 (figura 22).

Figura 22 – Dispositivo de análise de resistência à tração em máquina universal de testes.



Fonte: autora.

O corpo de prova foi submetido a tração perpendicular ao plano do painel, a tensão máxima que ocorre na ruptura foi registrada pelo aparelho.

Para calcular a resistência a tração perpendicular do corpo-de-prova foi utilizada a equação 4:

Equação 4: cálculo da resistência a tração perpendicular.

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

Onde:

TP é a resistência à tração perpendicular, em newtons por milímetros quadrados;

P é a carga na ruptura, em Kg;

S é a área da superfície do corpo-de-prova, em milímetros quadrados.

Os corpos de prova foram ensaiados em triplicata e a média dos resultados foi considerada, os valores foram expressos em Kg/mm².

4.4.3 Resistência à flexão

A análise foi efetuada conforme a NBR 14810-3. Os corpos de prova foram cortados, foram colocados na máquina universal de ensaios o dispositivo para realizar a análise de resistência à flexão (figura 23).

Os corpos de prova foram posicionados sobre os dois apoios do dispositivo de modo que a coluna ao executar o teste descesse no centro do corpo de prova.

Figura 23 – dispositivo de análise de resistência à flexão em máquina universal de testes.



Fonte: autora.

Para calcular a resistência à flexão do corpo-de-prova foi utilizada a equação 5.

Equação 5: cálculo de resistência à flexão.

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

Onde:

MOR é o módulo de ruptura, em Kg por milímetros quadrados;

P é a carga de ruptura lida no indicador de cargas, em Kg;

D é a distância entre os apoios do aparelho, em milímetros;

B é a largura do corpo-de-prova, em milímetros;

E é a espessura média tomada em três pontos do corpo-de-prova, em milímetros.

Os corpos de prova foram ensaiados em triplicata e a média dos resultados foi considerada, os valores foram expressos em Kg/cm².

O ensaio foi realizado na velocidade de 4 mm/min, a distância entre os dois apoios foi de 150 mm e a célula de carga empregada foi de 1000 Kg.

4.5. Análise de emissão de formaldeído

A análise de emissão de formaldeído foi efetuada conforme a NBR 14810-3. O ensaio realizado é conhecido como Perforator.

Após a produção dos painéis de madeira estes foram climatizados à temperatura ambiente durante 72 horas. Foram cortados aproximadamente 900 gramas de amostra de cada tratamento nas dimensões de 25 mm por 25 mm, desprezando a primeira tira de 25 mm de cada lateral. As amostras cortadas foram armazenadas em embalagem totalmente fechada.

A fim de determinar o teor de umidade dos painéis de madeira, três amostras de 25 mm por 25 mm de cada chapa foram colocadas na estufa à 105°C durante 8 horas em formas de papel alumínio previamente desumidificadas. Após esse período em estufa as amostras foram retiradas e mantidas durante trinta minutos no dessecador.

Para calcular a umidade dos painéis de madeira foi utilizada a equação 6:

Equação 6: cálculo de umidade dos painéis de madeira.

$$U = \frac{MU - MS}{MS - P} \times 100$$

Onde:

U = Umidade, expressa em porcentagem (%).

P = Peso da forma de alumínio, expressa em gramas (g).

MU = Massa Úmida, expressa em gramas (g).

MS = Massa Seca, expressa em gramas (g).

Para efetuar a extração de formaldeído pela análise no método Perforator foi pesado 100 gramas de amostra previamente cortada nas dimensões de 25 mm por 25 mm e foram colocadas em um balão de fundo redondo de 1 litro e foi adicionado 600 de tolueno. O balão foi conectado ao aparelho Perforator.

O tolueno solubiliza o formaldeído contido no painel e é arrastado por destilação para uma coluna de água destilada, na qual, por meio de absorção líquido-líquido o formaldeído é transferido do tolueno para a água. Durante todo o tempo de extração deve existir um refluxo constante de tolueno, da ordem de 70 a 90 gotas por minuto.

A extração foi efetuada por duas horas a partir do instante em que as primeiras bolhas de tolueno atravessaram o filtro.

Após o resfriamento de todo o sistema até temperatura ambiente, foi recolhido em um balão de 2 litros a água existente no Perforator. Foi efetuada a lavagem do resfriador e a coluna do Perforator duas vezes, com 200 ml de água destilada para cada lavagem. Foi efetuada a completagem do balão de 2 litros com água destilada.

Com o auxílio de uma pipeta volumétrica foram transferidos 10 mL da solução obtida da extração do balão de 2 litros para um balão de 50 mL e neste mesmo balão foram adicionados 10 mL da solução de acetilacetona à 0,4 % e 10 ml da solução de acetato de amônio à 20 %. O balão foi tampado, homogeneizado e levado em banho Maria a 40°C durante 15 minutos. Após este período o balão foi mantido em repouso ao abrigo da luz por 1 hora.

A determinação pelo método da acetilacetona é baseada na reação de Hantzsch, na qual o formaldeído reage com íons amônio e acetilacetona, formando diacetildihidrolutidina (DDL), que tem uma absorbância máxima de 412nm, sendo uma reação altamente específica para o formaldeído (1).

Foi efetuada a leitura da absorbância da solução que estava em repouso após 1 hora contra o valor de absorbância de uma prova em branco. Este valor de absorbância foi quantificado através de uma curva de calibração produzida através de soluções padrão de formaldeído.

O teor de formaldeído foi calculado através da equação 7:

Equação 7: cálculo do teor de formaldeído.

$$TF = \frac{(As - Ab) \times f \times (100 + U) \times 2000}{mh}$$

Onde:

TF = é o teor de formaldeído, em miligramas por 100 g de painel de madeira;

As = é a absorbância da solução analisada;

Ab = é a absorbância da amostra em branco (com água destilada ou deionizada)

f = é o fator de conversão da curva (média do quociente entre os valores do eixo y (concentração) e os valores do eixo x (absorbância)), expresso em miligramas por mililitros (mg/mL);

U = é o teor de umidade dos corpos de prova, expresso em porcentagem (%),

m = é a massa da amostra utilizada na extração, expressa em gramas (g).

Os resultados de emissão de formaldeído foram expressos em mg/100g de amostra.

O teor de formaldeído obtido foi corrigido em função da umidade do painel de madeira, de acordo com a equação 8 e 9:

Equação 8: Correção do teor em função do teor de umidade para painéis com teor de umidade e $4\% \leq U \leq 9\%$.

- Para painéis com teor de umidade $4\% \leq U \leq 9\%$:

$$F = - 0,133 U + 1,86$$

Onde: U é o teor de umidade do painel, expresso em porcentagem (%).

Equação 9: Correção do teor em função do teor de umidade para painéis com teor de umidade $< 4\%$ ou $> 9\%$.

- Para painéis com teor de umidade $< 4\%$ ou $> 9\%$:

$$F = 0,636 + 3,12 e (- 0,346 U)$$

Onde: U = é o teor de umidade do painel, expresso em porcentagem (%);

F = é o fator de correção.

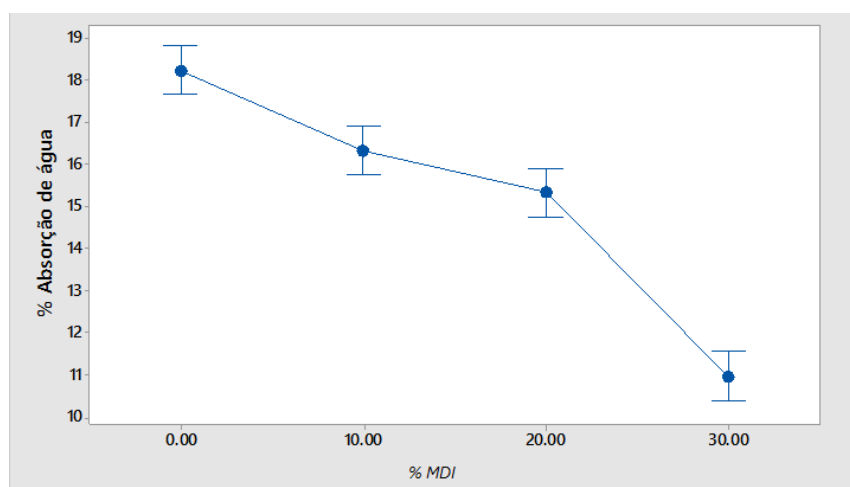
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Absorção de água

Um dos grandes problemas das resinas ureia formaldeído empregadas como adesivo em compósitos de madeira é a absorção de água, problema amenizado com a adição de emulsões de parafina a fim de conferir menor higroscopicidade ao material (PIZZI, 2003). A adição do MDI contribuiu para a diminuição da absorção de água pelo fato de possuir baixa afinidade com água, pelo seu caráter hidrofóbico.

Os resultados do percentual de absorção de água obtidos dos painéis de madeira analisados estão apresentados na figura 24 e figura 25. Através da análise efetuada foi possível observar que a absorção de água do painel diminuiu gradualmente a medida com que foi substituída parcialmente a resina ureia formaldeído pelo MDI.

Figura 24 – resultados da análise de absorção de água após 2 horas de submersão.



Fonte: autora.

A tabela 6 apresenta o grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança dos resultados das médias obtidas na análise de absorção de água após 2 horas de submersão. As médias das formulações com 10% e 20% de substituição de resina UF por MDI compartilharam a mesma letra, portanto estas são estatisticamente iguais.

Tabela 6 – Grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança da análise de absorção de água após 2 horas de submersão.

Formulação (% MDI)	n	Média	Grupo
0	3	18,240	A
10	3	16,340	B
20	3	15,340	B
30	3	10,970	C

Fonte: ANOVA

A tabela 7 apresenta os Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias dos resultados obtidos na análise de absorção de água após 2 horas de submersão. Resultados de p-value maior que 0,05 demonstram que as médias são estatisticamente iguais, portanto as formulações com 10% e 20 % de substituição de resina UF por MDI são iguais.

Tabela 7 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de absorção de água após 2 horas de submersão.

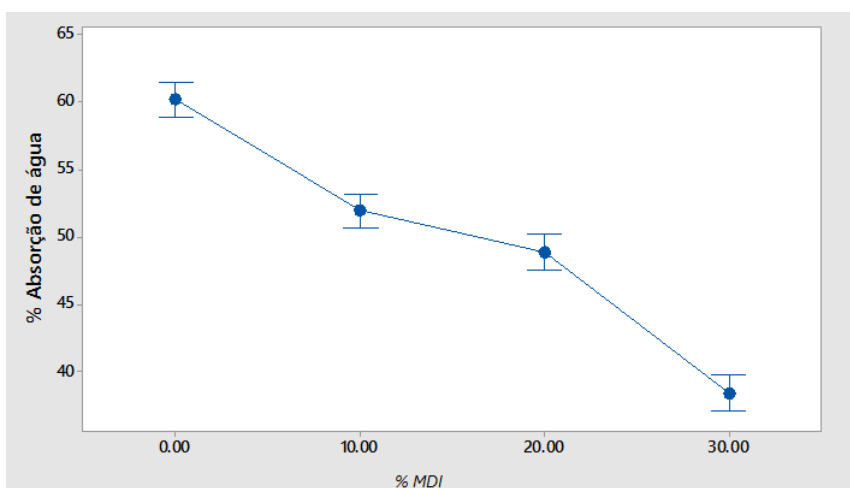
Diferença de níveis	Diferença de medias	p- value
10.00% - 0.00%	-1.897	0.003
20.00% - 0.00%	-2.897	0.000
30.00% - 0.00%	-7.263	0.000
20.00% - 10.00%	-1.000	0.087
30.00% - 10.00%	-5.367	0.000
30.00% - 20.00%	-4.367	0.000

Fonte: ANOVA

Com o passar do tempo à água vai sendo absorvida pelo painel de madeira, na análise efetuada após 24 horas de imersão todas as condições avaliadas apresentaram resultados de absorção à água maiores do que os corpos de prova avaliados após 2 horas de imersão.

Iwakiri, S. et al. (2002) obteve em seu estudo de variações de formulações de resina ureia formaldeído resultados de absorção de agua e inchamento similares aos resultados da formulação com 100% de resina ureia formaldeído obtidos neste trabalho. No entanto, Tan (2012) utilizou em suas formulações de compósitos de madeira 100% de resina MDI e obteve resultados de absorção de agua e inchamento ate 60% inferiores comparando-os aos resultados da formulação 100% resina UF (IWAKIRI, et. al., 2002, TAN, 2012).

Figura 25 – resultados da análise de absorção de água após 24 horas de submersão.



Fonte: autora.

A tabela 8 apresenta o grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança dos resultados das médias obtidas na análise de absorção de água após 24 horas de submersão. As médias das formulações não compartilharam a mesma letra, portanto estas são estatisticamente diferentes.

Tabela 8 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de absorção de água após 24 horas de submersão.

Formulação (%MDI)	n	Média	Grupo
0	3	60,200	A
10	3	51,933	B
20	3	48,833	C
30	3	38,337	D

Fonte: ANOVA

A tabela 9 apresenta os Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias dos resultados obtidos na análise de absorção de água após 24 horas de submersão. Resultados de p-value maior que 0,05 demonstram que as médias são estatisticamente iguais, portanto as médias são diferentes.

Tabela 9 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias da análise de absorção de água após 24 horas de submersão.

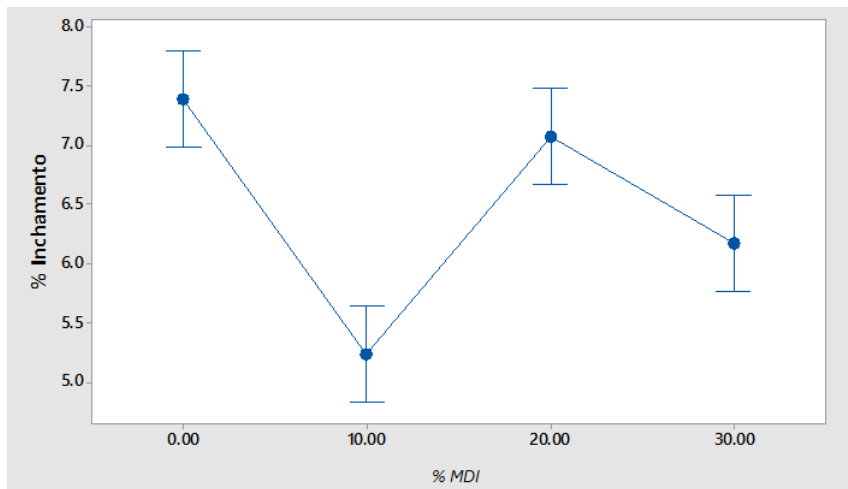
Diferença de níveis	Diferença de médias	p- value
10.00% - 0.00%	-8,267	0,000
20.00% - 0.00%	-11,367	0,000
30.00% - 0.00%	-21,863	0,000
20.00% - 10.00%	-3,100	0,020
30.00% - 10.00%	-13,597	0,000
30.00% - 20.00%	-10,497	0,000

Fonte: ANOVA

5.2 Inchamento

A madeira libera ou absorve água para entrar em equilíbrio com o ambiente externo, o que leva alterações em seu tamanho e formato, essa característica é denominada higroscopicidade. A avaliação do inchamento foi efetuada após 2 horas de imersão (figura 26) e após 24 horas de imersão (figura 27).

Figura 26 – resultados da análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersos em água.



Fonte: autora.

A tabela 10 apresenta o grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança dos resultados das medias obtidas na análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersos em água. As médias das formulações com 0% e 20% de substituição de resina UF por MDI compartilharam a mesma letra, portanto estas são estatisticamente iguais.

Tabela 10 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersos em água.

Formulação (% MDI)	n	Média	Grupo
0	3	7,387	A
20	3	7,067	A
30	3	6,167	B
10	3	5,233	C

Fonte: ANOVA

A tabela 11 apresenta os Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias dos resultados obtidos da análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersos em água. Resultados de p-value maior que 0,05 demonstram que as médias são estatisticamente iguais, de acordo com os resultados obtidos as médias das formulações com 0% e 20% de substituição de resina UF por MDI são iguais.

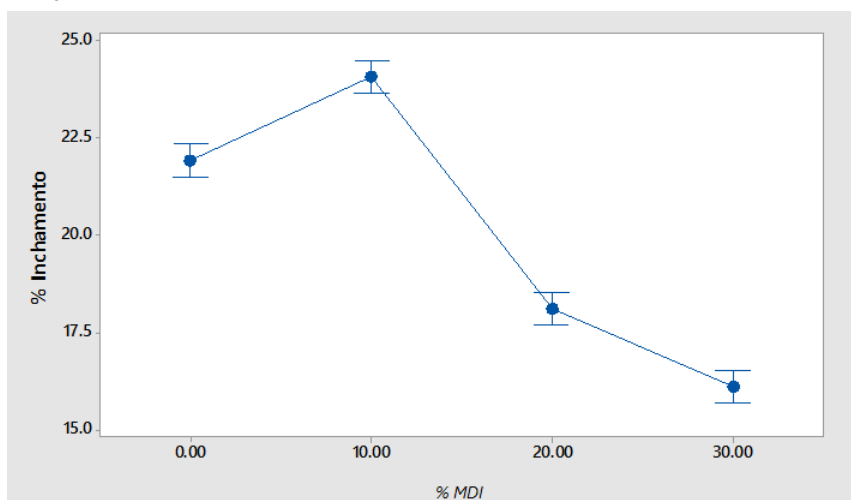
Tabela 11 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de inchamento dos corpos de prova após 2 horas de submersos em água.

Diferença de níveis	Diferença de médias	p- value
10.00% - 0.00%	-2,153	0,00
20.00% - 0.00%	-0,320	0,597
30.00% - 0.00%	-1,220	0,005
20.00% - 10.00%	1,833	0,000
30.00% - 10.00%	0,933	0,024
30.00% - 20.00%	-0,900	0,028

Fonte: ANOVA

Na formulação com 10% de substituição de ureia formaldeído por MDI na análise efetuada após 2 horas de imersão foi observado uma redução no resultado de inchamento maior em relação a todas as demais condições testadas, porém na análise efetuada após 24 horas de imersão a mesma formulação apresentou o pior resultado de inchamento. Este fato pode ter ocorrido devido à falta de homogeneidade do corpo de prova analisado.

Figura 27 – resultados da análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersos em água.



Fonte: autora.

A tabela 12 apresenta o grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança dos resultados das médias obtidas na análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersos em água. As médias das formulações não compartilharam a mesma letra, portanto estas são estatisticamente diferentes.

Tabela 12 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersos em água.

Formulação (% MDI)	n	Média	Grupo
0	3	24,067	A
10	3	21,900	B
20	3	18,100	C
30	3	16,093	D

Fonte: ANOVA

A tabela 13 apresenta os Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias dos resultados obtidos da análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersos em água. Resultados de p-value maior que 0,05 demonstram que as médias são estatisticamente iguais, de acordo com os resultados obtidos as médias das formulações são diferentes.

Tabela 13 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias da análise de inchamento dos corpos de prova após 24 horas de submersos em água.

Diferença de níveis	Diferença de médias	p- value
10.00% - 0.00%	2,167	0,000
20.00% - 0.00%	-3,800	0,000
30.00% - 0.00%	-5,807	0,000
20.00% - 10.00%	-5,967	0,000
30.00% - 10.00%	-7,973	0,000
30.00% - 20.00%	-2,007	0,000

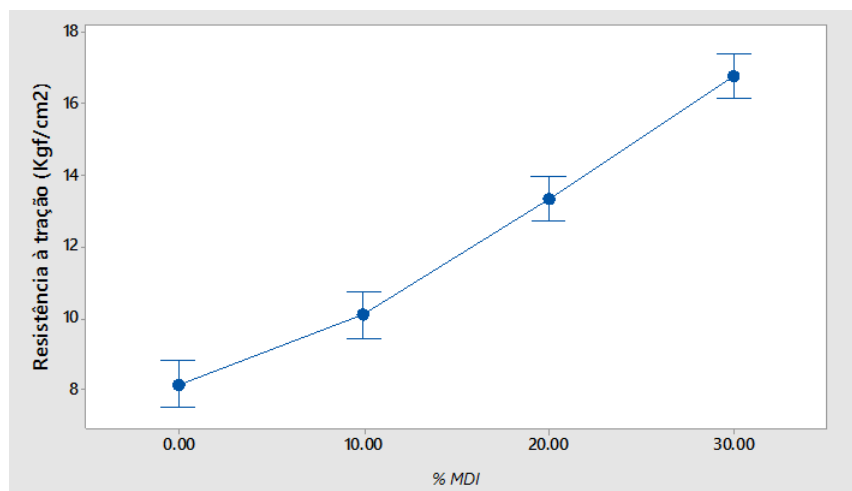
Fonte: ANOVA

5.2 Resistência à tração perpendicular

Na figura 28 estão apresentados os resultados de resistência à tração perpendicular obtidos. Através destes resultados foi possível observar que os painéis de madeira aglomerada apresentaram uma melhoria na adesão interna com a substituição parcial da resina ureia formaldeído pelo MDI.

À medida que se aumentou a quantidade de MDI na mescla com formaldeído os resultados de resistência à flexão aumentaram. O MDI apresenta alta reatividade e eficiência como adesivos para compósitos de madeira, alguns autores consideram que os isocianatos tem a capacidade de formar ligações covalentes maior que todos os demais adesivos utilizados em compósitos de madeira devido a capacidade de reagir com grupos hidroxil da madeira formando pontes uretânicas (PIZZI, 2003).

Figura 28 – resultados da análise de resistência a tração perpendicular.



Fonte: autora.

A tabela 14 apresenta o grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança dos resultados das médias obtidas na análise de resistência a tração perpendicular. As médias das formulações não compartilharam a mesma letra, portanto estas são estatisticamente diferentes.

Tabela 14 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de resistência a tração perpendicular.

Formulação (% MDI)	n	Média	Grupo
30	3	16,767	A
20	3	13,333	B
10	3	10,083	C
0	3	8,143	D

Fonte: ANOVA

A tabela 15 apresenta os Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias dos resultados obtidos da análise de resistência a tração perpendicular. Resultados de p-value maior que 0,05 demonstram que as médias são estatisticamente iguais, de acordo com os resultados obtidos as médias das formulações são diferentes.

Iwakiri, S. et al obteve em seus estudos com diferentes formulações de resina ureia formaldeído resultados de resistência a tração interna que variaram de 10 Kgf/cm² a 22 Kgf/cm², observa-se na formulação com maior proporção de catalizador melhor resultado nesta análise (IWAKIRI, S. et al., 2002).

Tabela 15 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias da análise de resistência a tração perpendicular.

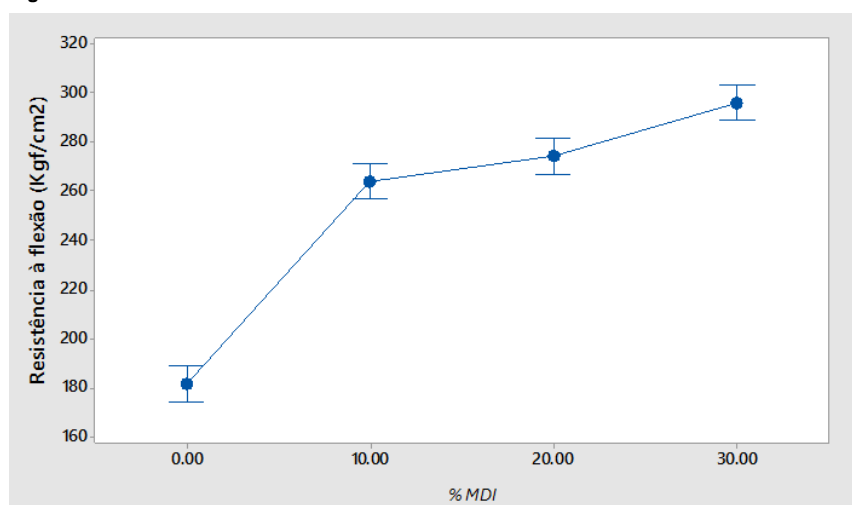
Diferença de níveis	Diferença de médias	p- value
10.00% - 0.00%	1,940	0,005
20.00% - 0.00%	5,190	0,000
30.00% - 0.00%	8,623	0,000
20.00% - 10.00%	3,250	0,000
30.00% - 10.00%	6,683	0,000
30.00% - 20.00%	3,433	0,000

Fonte: ANOVA

5.4 Resistência à flexão

Na figura 29 estão apresentados os resultados de resistência à flexão obtidos. Através destes resultados foi possível observar que os painéis de madeira aglomerada apresentaram uma melhoria na resistência a flexão com a substituição parcial da resina ureia formaldeído pelo MDI.

Figura 29 – resultados das análises de resistência à flexão.



Fonte: autora.

A tabela 16 apresenta o grupo de informação utilizando método Tukey 95% de confiança dos resultados das médias obtidas na análise de resistência a flexão. As médias das formulações com 10% e 20% de substituição de UF MDI compartilharam a mesma letra, portanto estas são estatisticamente iguais.

Tabela 16 – Grupo de informação utilizando método Tukey e 95% de confiança da análise de resistência a flexão.

Formulação (% MDI)	n	Média	Grupo
30	3	296	A
20	3	274	B
10	3	264	B
0	3	181	C

Fonte: ANOVA

A tabela 17 apresenta os Testes simultâneos Tukey para diferenças de médias dos resultados obtidos da análise de resistência a flexão. Resultados de p-value maior que 0,05 demonstram que as medias são estatisticamente iguais, de acordo com os resultados obtidos as medias das formulações com 10% e 20% de substituição de resina UF por MDI são iguais.

Tabela 17 – Testes simultâneos Tukey para diferenças de medias da análise de resistência a flexão.

Diferença de níveis	Diferença de médias	p- value
10.00% - 0.00%	83	0,000
20.00% - 0.00%	93	0,000
30.00% - 0.00%	115	0,000
20.00% - 10.00%	10	0,192
30.00% - 10.00%	32	0,000
30.00% - 20.00%	22	0,005

Fonte: ANOVA

Iwakiri, S. et al. obteve em seu estudo de variações de formulações de resina ureia formaldeído resultados de resistência a flexão similares aos resultados da formulação com 100% de resina ureia formaldeído obtidos neste trabalho (IWAKIRI, et. al., 2002).

No estudo realizado por Tan (2012) que utilizou em suas formulações de compósitos de madeira 100% de resina MDI os resultados de resistência a flexão foram de 2 a 2,5 vezes superiores aos resultados de resistência a flexão obtidos neste estudo. Isto se deve a alta reatividade do MDI e alta eficiência como adesivo em compósitos de madeira (TAN, 2012).

5.5 Emissão de formaldeído

Os painéis de compósitos de madeira possuem em sua formulação resinas que contem formaldeído e tendem a libera-lo. Após a reação do formaldeído com a ureia são formados grupos metilol, estes são instáveis e sofrem hidrólise pela presença da umidade, mesmo à temperatura ambiente. Os grupos isocianatos presentes no MDI reagem com as hidroxilas presentes na resina ureia formaldeído formando ligações

uretânicas irreversíveis (PIZZI, 2003). Portanto a liberaçãõ de formaldeído pode ser reduzida através da mescla de resinas ureia formaldeído e MDI.

A utilizaçãõ de MDI como alternativa para resinas a base de formaldeído é vista como uma opção responsável para reduzir as emissões de formol em compósitos de madeira, porém existe a preocupação quanto aos riscos de exposiçãõ dos trabalhadores por inalaçãõ. Contudo após estudos realizados foi evidenciado que a concentraçãõ de MDI no ar nos postos de trabalho situados após a prensagem (cura) é considerada extremamente baixa (VANGRONSVELD et al., 2010).

Os resultados de emissãõ de formaldeído obtidos estãõ apresentados na tabela 18. Através destes resultados foi possível evidenciar que as amostras da formulaçãõ 3 e da formulaçãõ 4 com substituiçãõ de resina ureia formaldeído em 20 e 30% respectivamente apresentaram reduçãõ do teor de formaldeído significativa.

Tabela 18 – Resultados da análise de emissãõ de formaldeído.

	Formulaçãõ 1	Formulaçãõ 2	Formulaçãõ 3	Formulaçãõ 4
Umidade da base seca (%)	7	7,5	5,51	4,41
Emissãõ de formol (mg/100g de amostra)	39,83	34,38	7,61	3,76
Emissãõ de formol corrigido (mg/100g de amostra)	37	30	9	5
Classificaçãõ da ABNT para emissãõ de formaldeído	E3	E2	E2	E1

Fonte: autora.

Segundo a classificaçãõ da ABNT para emissãõ de formaldeído, considera-se:
E1 = Baixa liberaçãõ de formaldeído: inferior ou igual a 8 mg HOCH/100 g de amostra seca.

E2 = média liberaçãõ de formaldeído: maior que 8 mg HOCH/100 g e inferior ou igual a 30 mg HOCH/100 g de amostra seca.

E3 = alta liberaçãõ de formaldeído: maior que 30 mg HOCH/100 g e inferior a 60 mg HOCH/100 g de amostra seca (32).

Boran reduziu em até 80% a emissão de formaldeído de 60 HOCH/100g para 12 HOCH/100g através da adição da uréia, da propilamina, metilamina, etilamina e ciclopentalamina. Porém a adição destas aminas interferiram negativamente nas propriedades físicas e mecânicas (BORAN, 2011).

A liberação de ureia na fase inicial pode atuar diretamente e reduzir o formaldeído livre. E a uréia liberada lentamente através das microcápsulas eliminam o formaldeído gerado pela decomposição de ligações fracas na matriz uréia formaldeído. Painéis de madeira aglomerada classificados como E1 (emissão inferior ou igual a 8 mg HOCH/100 g) para emissão de formaldeído foram produzidos por Duan et al utilizando microcápsulas de uréia (DUAN et al., 2015).

Belini et al. (2015) avaliaram o teor de formaldeído livre em painéis confeccionados com diferentes percentagens de fibras de eucalipto e partículas de bagaço de cana-de-açúcar. Neste trabalho foi verificado que o aumento da percentagem de bagaço de cana-de-açúcar na matriz fibrosa de eucalipto promoveu redução significativa do teor de formaldeído livre, foram encontrados resultados de emissão de 30 mg HOCH/100 g que foram reduzidos para até 24 mg HOCH/100 g (BELINI et al., 2015).

6 CONCLUSÃO

Após o estudo realizado neste trabalho foi possível verificar que a mescla de resinas ureia formaldeído e metil 4,4' diisocianato (MDI) é uma importante maneira de reduzir a emissão de formaldeído com custo relativamente baixo, visto que o formaldeído ano após ano está sendo restringido através de novas regulamentações ao redor do mundo e pode provocar tantos danos à saúde humana.

Um fator importante é que a mescla de resinas à medida que se aumenta a quantidade do MDI é possível observar um incremento nas propriedades mecânicas, ao contrário da maioria dos sequestrantes de formaldeído que diminuem a velocidade de cura do sistema inviabilizando a implementação em processos de produção devido à grande perda de produtividade.

Dentre as condições avaliadas, a condição 3, com 20% de metil 4,4' diisocianato (MDI) e 80% de ureia formaldeído foi a que apresentou os resultados mais satisfatórios em relacionando custo-benefício, tendo em vista que o custo do MDI é muito superior ao custo da ureia formaldeído.

Na condição 3 houve a redução de 75% da emissão de formaldeído e os resultados das propriedades mecânicas avaliadas foram satisfatórios, tendo em todas as análises efetuadas um incremento em relação aos painéis produzidos 100% com resina ureia formaldeído.

Contudo, para que o painel seja considerado de baixa emissão (E1 = Baixa liberação de formaldeído: inferior ou igual a 8 mg formaldeído/100 g de amostra seca) somente a condição 4 , onde 30% em massa de resina uréia formaldeído foi substituída por MDI, foi satisfatória.

7 REFERÊNCIAS

ASKELAND, D. R., FULAY, P. P. and WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6 ed., Cengage Learning, Inc., USA, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 14810-3 **Chapas de Madeira aglomerada Parte 3: Métodos de ensaio**, 2002.

BARRON, H. **Plásticos modernos**, 2ª ed., Barcelona, Editorial Gustavo Gili, 1949.

BASF. **Difenilmetane diisocyanate - MDI Handbook**, 2009.

BELINI, U. L. et al. **Formaldeído livre em painéis de eucalipto e cana de açúcar**. *Ciência da Madeira – Brazilian Journal of Wood Science*, 2015.

BORAN, S. **Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin**. Department of Forest Industry Engineering, Karadeniz Technical University, Turkey, 2011.

CALLISTER, William D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 7.ed. John Wiley & Sons, Inc, New York, NY 10158, 2007.

CÉSAR, A.A.S. **Estudo da Interação Adesivo-partículas em painéis**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CIANNAMEA, E. et al. **Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives**. Research Institute of Material Science and Technology, University of de Mar del Plata, Argentina, 2009.

COSTA, N.A. et al. **Scavengers for achieving zero formaldehyde emission of wood based panels**. *Wood Science Technology*, Portugal, 2013.

COVOLATO, R. **Desenvolvimento de compósito constituído de resíduos de madeira e resina uréia formaldeído com cura incentivada por micro-ondas**. Dissertação de mestrado – Escola de Engenharia de Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2007.

DARWANAN, S. et al. **Effect of activated charcoal addition on formaldehyde emission of medium density fiberboard**. *Journal of Forestry Research*. Vol. 7 N.2, Indonésia, 2010.

DIAS, F.M. **Aplicação da resina poliuretana à base de mamona na fabricação de painéis de madeira compensada e madeira aglomerada**. Tese de doutorado

– Área de Interunidades em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

DUAN, H. et al. **The microcapsule-type formaldehyde scavenger: The preparation and the application in urea-formaldehyde adhesives.** Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China, 2015.

ELEOTÉRIO, J. R. **Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina.** Dissertação – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2000.

EVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Disponível em <<http://www.epa.gov/formaldehyde>>. Acessado em agosto de 2016.

FAZENDA, JORGE M. R. **Tintas Ciência e tecnologia**, 4a ed., São Paulo: Editora Blucher, 2009.

FILHO, R.M.B. **Painéis aglomerado a base de bagaço de cana-de-açúcar e resinas ureia formaldeído e melamina formaldeído.** 2009. Dissertação de Mestrado - UFOP-CETEC-UEMG, Ouro Preto, 2009.

FOREST PRODUCTS LABORATORY, FOREST SERVICE, U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Wood Handbook: Wood as a engineering material.** University Press of the Pacific, Honolulu, Hawaii, originally printed as Agriculture handbook No, 72, Agosto 1974.

GLESINGER, E. **A próxima era da madeira.** Editorial Grijalbo, 1968.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH IN CANCER. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88-6.pdf>. Acessado em agosto de 2016.

IWAKIRI, S. et al. **Produção de compensados de Pinus Taeda L.E Pinus oocarpa Schiede com diferentes formulações de adesivo ureia formaldeído.** Dep. Engenharia e Tecnologia Florestal da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Brasil, 2002.

JAHANSHAEI, S.; TABARSA, T. **Eco-friendly tannin-phenol formaldehyde resin for producing wood composites.** Faculty of Science, Golestan University. Iran, 2012.

KATSUKAKE, A. **Uma revisão sobre a resina ureia formaldeído empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.** Monografia de conclusão de curso. UNESP - Bauru, 2009.

KLIMEK, P. et al. **Utilizing Brewer’s-spraint-grain in wood-based particleboard manufacturing.** Faculty of Forestry and Wood Technology, Mendel University, Republica Tcheca, 2016.

KIM, S. **Control of formaldehyde and TVOC emission from wood based flooring composites at various manufacturing process by surface finishing.** Journal of Hazardous Materials, Coréia, 2009.

KOJIMA, Y. et al. **Reinforcement of fiberboard containing lingo-cellulose nanofiber made from wood fibers.** Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka, Japan, 2016

LESSMMAN, V. E. **Estudo da reação de cura das resinas uréia-formaldeído por espectrometria de ressonância magnética nuclear.** Dissertação – Universidade Feral do Paraná. Curitiba, 2008.

PARK, B.D.; JEONG. H-W. **Hidrolitic Stability and Cristallinity of cured urea formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios.** International Journal of Ahesion and Adhesives, Coréia, 2011.

PARK, C. et al. **Evaluation of formaldehyde emissions and combustion behaviors of wood base composites subject to different surface finishing methods.** Surface finishing and emissions, BioRessource. Coréia, 2013.

PAPADOPOULOS, N.A. **Isocyanate resins for particleboard: P-MDI vs E-MDI.** Originalarbeiten, 2002.

PFEIL, Walter; PFEIL, Michéle. **Estruturas de Madeira** 6a ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2003.

PIZZI, A. et al. **Handbook of Adhesive Technology.** Taylor & Francis Group, United States, 2003.

POPOVIC, M. et al. **Curing characteristics of low emission urea-formaldehyde adhesive in the presence of wood.** University of Belgrade, Faculty of Forestry Beograd, Serbia, 2011.

REMADE. Pinus e eucalipto para produção de painéis. **Revista da Madeira.** Curitiba – PR. Edição nº 103. Março, 2007. Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1054>.

ROWELL, Roger W. **Handbook of wood chemistry and wood composites,** CRC Press, 2005.

SAMARZIJA-JOVANOVIC, S. et al. **Nanosilica and wood flour modified urea formaldehyde composites.** Journal of thermoplastic composite materials. Servia, 2014.

SILVA, J. C. **Caracterização da madeira de Eucalyptus grandis Hill ex Maiden, de diferentes idades, visando à sua utilização na indústria moveleira.** Tese de Doutorado em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2002.

SMITH, G., 2012. **Lectures and Course Notes for WOOD 487**. UBC Forestry - Department of Wood Science, Canada, 2012.

SONNENSCHNEIN, M.F. et al. **Interfacial Factors Affecting Polymeric Diphenylmethane Diisocyanate/Wood Bond Strength**. Corporate Research and Development, Dow Chemical Company. Estados Unidos, 2005.

TAN, R. **The use of P-MDI resin in MDF manufacture**. UBC Forestry - Department of Wood Science, Canada, 2012.

VANGRONSVELD et al. **Isocyanate and total particulate air measurements in the European wood panel industry**. International Journal of hygiene and environmental health. Bélgica, 2010.

ZHANG, Y. et al. **Impact of curing condition non pH and alkalinity/acidity of structural wood adhesives**. Wiley Interscience, Canada, 2010.

ZHANG, J. et al. **Characterization and application of Urea Formaldehyde-furfural Co-condensed resins as wood adhesives**. Laboratory of wooden Material Science and Application, Beijing Forestry University, BioResources, China, 2014.

ZHANG, Y. et al. **Impact of curing condition non pH and alkalinity/acidity of structural wood adhesives**. Wiley Interscience, Canada, 2010.

ZHAO, Z.; UMEMURA, K. **Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose**. The Japan Wood Research Society, Japan, 2014.