

UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS

TESE

**Qualidade de painéis aglomerados produzidos com adesivos à
base de lignosulfonato e ureia-formaldeído**

Gilmar Correia Silva

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS**

**QUALIDADE DE PAINÉIS AGLOMERADOS PRODUZIDOS
COM ADESIVOS À BASE DE LIGNOSULFONATO E UREIA-
FORMALDEÍDO**

GILMAR CORREIA SILVA

Sob a Orientação do Professor
Roberto Carlos Costa Lelis

e Co-orientação dos Professores
Edvá Oliveira Brito
João Vicente de Figueiredo Latorraca

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ
Maio de 2015

674.836

S586q

T

Silva, Gilmar Correia, 1977-

Qualidade de painéis aglomerados produzidos com adesivos à base de lignosulfonato e ureia-formaldeído / Gilmar Correia Silva - 2015.

95 f.: il.

Orientador: Roberto Carlos Costa Lelis.
Tese (doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais.

Bibliografia: f. 71-79.

1. Madeira aglomerada - Teses. 2. Madeira - Produtos - Teses. 3. Madeira - Química - Teses. 4. Lignina - Teses. 5. Gomas e resinas sintéticas - Teses. I. Lelis, Roberto Carlos Costa, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS

GILMAR CORREIA SILVA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

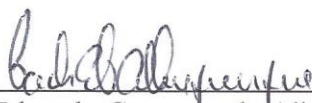
TESE APROVADA EM 22/05/2015



Roberto Carlos Costa Lelis. Prof. Dr. UFRRJ
(Orientador)



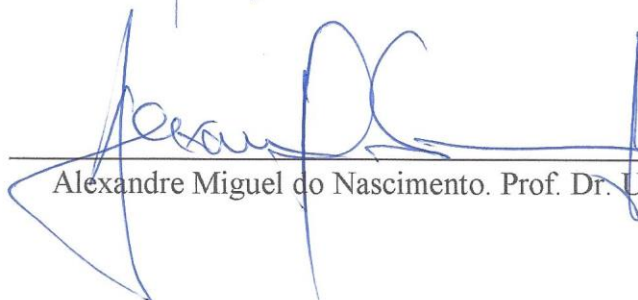
Erika da Silva Ferreira. Prof.^a. Dr.^a. UFPel



Carlos Eduardo Camargo de Albuquerque. Prof. Dr. UFPR



Gilmara Pires de Moura Palermo. Prof.^a. Dr.^a. UFRRJ



Alexandre Miguel do Nascimento. Prof. Dr. UFRRJ

*Aos meus pais SILVANA e JOSÉ CARLOS pelo estímulo e apoio;
Aos meus irmãos Jobson, Ana e Junior; e sobrinhos Carol e Saulo;
Aos Professores envolvidos no trabalho, em especial ao meu Orientador pelo
incentivo nos trabalhos realizados;
Aos Amigos e colegas de curso, trabalho e aqueles que surgiram em outras ocasiões.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A DEUS, em quem acredito incondicionalmente e que em vários momentos mostrou sua presença permitindo que minhas dificuldades fossem transformadas em conquistas, me ajudando a suportar a ausência e distância da minha família;

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ e aos Professores e funcionárias do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais – PPGCAF pela oportunidade de realização do curso;

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, em especial ao Departamento de Fitotecnia e Zootecnia – DFZ, pelo apoio e por permitir meu afastamento para realização do curso, em especial aos amigos e professores Joilson Ferreira (Diretor), Luís Carlos Freitas, Rita de Cássia e Alessandro de Paula que além do apoio pessoal, assumiram as disciplinas ministradas por mim;

A CAPES pela concessão da bolsa sanduíche e à Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro por me receber no projeto inicial de doutoramento;

Ao Professor Roberto Carlos Costa Lelis pela amizade, orientação, dedicação e, especialmente, pela credibilidade em mim depositada;

Ao Professor e Co-Orientador Edvá Oliveira Brito pelas contribuições e sugestões na construção deste trabalho. Aos professores Alexandre Miguel, Heber Abreu, Gilmar Palermo e Acácio Geraldo pelas contribuições acadêmicas e muitas vezes pessoais, e ao acesso dado aos seus laboratórios;

Ao Professor João Vicente Latorraca pela Co-orientação e orientação no projeto inicial;

Aos técnicos de laboratório José Carlos (Química da Madeira), Jair (Absorção Atômica – Solos), Maurício e Victor (Laboratório de Ressonância – Química) pelo auxílio nas análises apresentadas no trabalho;

Aos colegas e amigos do Laboratório de Química da Madeira e outros, Gisely Oliveira, Bruno Silva, Wagner, Michel Cardoso, Marcellly e Pablo, Henrique Trevisan, pelas contribuições nas análises e pelo apoio pessoal;

Aos amigos Gizele Merath e Enoch Tavares, José Alexandre, Rodrigo Lima, Rodrigo Ribeiro, Thays e Gabriel, Deividson, Luan e Nataly, Liliane, Michael Barbosa, Maiko Mendes, além de Andreia, Jerry, Igor, Raphael, Thompson (Portugal), entre tantos outros que conheci, pelos momentos únicos vividos neste período de curso fora da Universidade;

A todos os demais que contribuíram de forma significativa para efetivação deste trabalho ou em minha vida pessoal durante essa jornada.

BIOGRAFIA

GILMAR CORREIA SILVA, filho de Silvana Correia Silva e José Carlos Conceição Silva, nasceu no município de Catu, Estado da Bahia, aos 27 de fevereiro de 1977.

Em 2001 obteve o título de Engenheiro Florestal, pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, em Seropédica, RJ.

Em 2004 obteve o título de Mestre em Ciências Ambientais e Florestais pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, na Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Em 2006 obteve o título de Especialista em Gestão Ambiental Municipal pela Universidade Estadual da Bahia – UNEB, em Salvador – BA.

Desde 2007 é professor do Curso de Engenharia Florestal, lotado no Departamento de Fitotecnia e Zootecnia da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, no município de Vitória da Conquista - BA, atuando na área de Tecnologia de Produtos Florestais.

Em 2011, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, em nível de Doutorado, na Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, em Seropédica, RJ.

RESUMO

SILVA, Gilmar Correia. **Qualidade de painéis aglomerados produzidos com adesivos à base de lignosulfonato e ureia-formaldeído.** 2015. 95f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a qualidade de painéis aglomerados de *Pinus caribaea* var. *caribaea* produzidos a partir de adesivo à base de lignosulfonato (LS), ureia-formaldeído (UF) e suas misturas, sob variações de tempo e temperatura de prensagem. Para tanto, foram determinadas as propriedades físicas e químicas da madeira e dos adesivos, a composição química elementar do LS e suas ligações químicas por meio da espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN), puro e em composição com diferentes catalisadores, o efeito da substituição de diferentes porcentagens de UF por LS na produção dos painéis sobre as propriedades tecnológicas. Também foram produzidos painéis com LS modificados com ácido. A densidade nominal preestabelecida dos painéis foi de 0.70 g/cm³. O LS utilizado na forma sólida foi diluído a 45% em água destilada. A produção dos painéis foi realizada em três etapas variando a temperatura de prensagem (140, 160 e 180°C). Na primeira etapa foi aplicada a temperatura de 140°C para painéis compostos com 100% de UF e a partir daí houve a sua substituição por LS nas proporções de 20, 40, 60, 80 e 100%. Numa segunda etapa, três tratamentos da primeira etapa com resultados de propriedades mecânicas inferiores foram testados nas temperaturas de 160 e 180°C. Na terceira etapa foram produzidos painéis compostos apenas com o adesivo LS e ácido nas três temperaturas anteriores. Os resultados da densidade básica e aparente da madeira foram de 0,54 e 0,60g/cm³, respectivamente. O teor de extrativos da madeira foi de 1,80%, os componentes macromoleculares presentes na parede celular da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) seguiram o padrão para a espécie, assim como o pH e a capacidade tampão da madeira. A análise de RMN mostrou o mesmo padrão para derivados de lignina em suas ligações químicas. Em relação às propriedades físicas dos painéis produzidos a 140°C foram verificadas porcentagens menores de inchamento em espessura e absorção de água nos painéis produzidos com 100% de UF. Para as propriedades mecânicas, os tratamentos que tiveram composição modificada com até 40% de LS, não apresentaram diferença significativa com o tratamento produzido com 100% de UF. Os painéis produzidos com temperaturas de 160 e 180°C geraram resultados similares e na maioria superiores na temperatura de 180°C. Já os painéis produzidos com LS e ácido apresentaram em geral, melhoria em todas as propriedades, com destaque para aqueles com maior temperatura.

Palavras chave: chapa de madeira, licor sulfito, adesivos naturais e sintéticos.

ABSTRACT

SILVA, Gilmar Correia. **Quality of particleboards produced with adhesives based lignosulfonate and urea-formaldehyde**. 2015. 95f. Thesis (Doctor Science in Environmental and Forestry Sciences). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

This study aimed to evaluate the quality of panels *Pinus caribaea* var *caribaea* produced from lignosulfonate based adhesive (LS), urea formaldehyde (UF) and mixtures thereof, variations in time and pressing temperature. For that, were determined the physical and chemical properties of wood and adhesives, the chemical composition of the LS and its chemical bonds by infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and pure in composition with different catalysts, the substitution effect of different percentages of UF by LS in the production of panels on the technological properties. They were also produced panels with modified LS acid. The predetermined nominal density of the panels was 0,70g/cm³. LS used in solid form was diluted to 45% in distilled water. The production of the panels was performed in three steps by varying the press temperature (140, 160 and 180°C). In the first step was applied at 140°C for composite panels 100% UF and thereafter was to be replaced by LS in the proportions of 20, 40, 60, 80 and 100%. In a second step, the first step three treatments with results from inferior mechanical properties were tested at temperatures of 160 to 180°C. In the third stage they were produced composite panels only with LS adhesive and acid in the previous three temperatures. The results of basic and apparent wood density were 0,54 and 0,60g/cm³, respectively. The extractive content of the wood was 1,80%, the macromolecular components present in the cell wall of the wood (cellulose, hemicellulose and lignin) followed the standard for the species, and pH and buffering capacity of the timber. NMR analysis showed the same pattern for lignin derivatives in their chemical bonds. Regarding the physical properties of the boards produced at 140°C, smaller percentages of thickness swelling and water absorption were checked in particleboards produced with 100% UF. For mechanical properties, no significant difference occurred between the panels made with 100% UF panels and modified with up to 40% LS. The panels produced with temperatures of 160 and 180°C generate similar results and in most higher in temperature at 180°C. Since the panels produced with LS and acid had generally improved in all properties, especially those with higher temperature

Key words: wood plate, sulfite liquor, natural and synthetic adhesives.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades químicas dos diferentes tipos de lignina	22
Tabela 2. Composição dos tratamentos com variações adesivas nos painéis.....	32
Tabela 3. Composição dos tratamentos para variações de adesivo, tempo de prensagem e temperatura	33
Tabela 4. Composição dos tratamentos para variações de adesivo, tempo de prensagem e temperatura	34
Tabela 5. Composição dos tratamentos para variações de adesivo, tempo de prensagem e temperatura para o lignosulfonato modificado com ácido X Error! Bookmark not defined.	
Tabela 6. Médias da densidade básica e aparente da madeira de <i>P. caribaea</i> com 27 anos ...	37
Tabela 7. Médias dos teores de extrativos totais, lignina de Klason, holocelulose, α -celulose e hemicelulose da madeira de <i>P. caribaea</i> com 27 anos	38
Tabela 8. Médias do pH e capacidade tampão ácida da madeira de <i>P. caribaea</i> com 27 anos	39
Tabela 9. pH médio da composição dos adesivos e do lignosulfonato com ácido X.....	39
Tabela 10. Tempo de formação de gel para diferentes composições de adesivos.....	40
Tabela 11. Viscosidade para diferentes composições adesivas	41
Tabela 12. Teor de sólidos para diferentes composições adesivas.....	41
Tabela 13. Elementos químicos apresentados pelo lignosulfonato <i>in natura</i> e diluído a 45% em água destilada.....	42
Tabela 14. Atribuição dos sinais de RMN de H do lignosulfonato e de suas misturas	46
Tabela 15. Valores médios de IE e AA após 2 e 24h de imersão em água para painéis prensados a 180°C	56
Tabela 16. Densidade (DA) e teor de umidade (TU) médios dos painéis produzidos com lignosulfonato e ácido X.....	Error! Bookmark not defined.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de painéis de madeira reconstituída	5
Figura 2. Esquema de redução da madeira sólida para geração de produtos reconstituídos.....	6
Figura 3. Interações das variáveis de processamento e as propriedades dos painéis	7
Figura 4. Isotermas de madeira sólida e painéis reconstituídos	17
Figuras 5a e 5b. Esquema da estrutura da parede celular e imagem em microscopia eletrônica da parede celular indicando a localização da lignina.....	19
Figura 6. Composição típica dos licores do processo sulfito	21
Figura 7. Estrutura química do lignosulfonato	23
Figura 8. Fluxograma da produção dos painéis aglomerados	31
Figuras 9a e 9b. Painéis não consolidados após serem produzidos com UF e LS, na proporção 40:60, com tempo de 7 minutos	34
Figura 10. Disposição dos corpos de prova no painel aglomerado para os ensaios físicos e mecânicos	35
Figura 11. Variação da densidade básica média da madeira na posição base-altura das árvores de <i>P. caribaea</i>	37
Figura 12. Espectro do lignosulfonato sem modificação, diluído a 45% em água destilada e liofilizadas posteriormente.....	43
Figura 13. Espectro do lignosulfonato com os principais sinais em evidência.....	44
Figura 14. Espectro de lignosulfonato e ácido X com os principais sinais em evidência.....	44
Figura 15. Espectro de 70% lignosulfonato e 30% de formaldeído com os principais sinais em evidência	45
Figura 16. Espectro de 88% lignosulfonato e 2% sulfato de amônia com os principais sinais em evidência	45
Figura 17. Estruturas e ligações ocorridas nos polímeros obtidos na RMN do lignosulfonato	47
Figura 18. Densidade média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C	48
Figura 19. Teor de umidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C	49
Figura 20. IE e AA após 2 e 24 h de imersão em água dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C	50

Figura 21. Comportamento médio de transferência de calor dos tratamentos durante a prensagem a 140°C nas faces superior, inferior e miolo dos aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas	51
Figura 22. Ligação interna média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C	52
Figura 23. Módulo de elasticidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C	53
Figura 24. Módulo de ruptura médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas a 140°C	54
Figura 25. Densidade média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C	55
Figura 26. Teor de umidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C	56
Figura 27. Comportamento médio de transferência de calor dos tratamentos durante a prensagem a 160 °C nas faces superior, inferior e miolo dos aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas	57
Figura 28. Comportamento médio de transferência de calor dos tratamentos durante a prensagem a 180 °C nas faces superior, inferior e miolo dos aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas	58
Figura 29. Ligação interna média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C	59
Figura 30. Módulo de elasticidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C	60
Figura 31. Módulo de ruptura médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C	60
Figura 32. IE e AA após 2 e 24 h de imersão em água dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C	61
Figura 33. Ligação interna média dos painéis aglomerados produzidos lignosulfonato e ácido X prensados a 140, 160 e 180°C.....	61
Figura 34. Módulo de elasticidade médio dos painéis aglomerados produzidos lignosulfonato e ácido X prensados a 140, 160 e 180°C	61
Figura 35. Módulo de ruptura médio dos painéis aglomerados produzidos lignosulfonato e ácido X prensados a 140, 160 e 180°C.....	62

- Figura 36.** Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para IE 2 e 24h em todas as etapas 62
- Figura 37.** Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para AA 2 e 24h em todas as etapas **Error! Bookmark not defined.**
- Figura 38.** Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para LI em todas as etapas 62
- Figura 39.** Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para MOE..... 62
- Figura 40.** Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para MOR **Error! Bookmark not defined.**

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Aspectos Gerais dos Painéis Aglomerados.....	4
2.2 Variáveis e Interações na Produção de Painéis Aglomerados	6
2.2.1 A espécie como matéria-prima	8
2.2.2 Densidade	10
2.2.3 Partículas de madeira.....	11
2.2.4 Adesivos em painéis aglomerados.....	13
2.2.5 Aditivos.....	15
2.2.6 Ciclo de prensagem.....	16
2.3 Lignosulfonato	18
2.3.1 Aspectos gerais do lignosulfonato	18
2.3.2 Obtenção do lignosulfonato	20
2.3.3 Caracterização e propriedades do lignosulfonato	22
2.3.4 Possibilidades de uso do resíduo na indústria madeireira	24
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1 Coleta da Madeira e Análise de suas Propriedades	26
3.1.1 Densidade básica e aparente da madeira.....	26
3.1.2 Caracterização química da madeira	26
3.2 Análise das Propriedades Químicas do Lignosulfonato	28
3.2.1. Análise química elementar do lignosulfonato	28
3.2.2 Espectroscopia no infravermelho (IV) do lignosulfonato.....	29
3.2.3 Ressonância magnética nuclear do lignosulfonato	29
3.3 Caracterização dos Adesivos	29
3.3.1 Preparação dos adesivos	29
3.3.2 pH do adesivo	30
3.3.3 Tempo de formação do gel	30
3.3.4 Viscosidade.....	30
3.3.5 Teor de sólidos.....	30
3.4 Fabricação de Painéis Aglomerados com UF e LS.....	31

3.4.1 Delineamento Experimental	32
3.4.2 Ensaios Tecnológicos dos Painéis Aglomerados.....	35
3.5 Fabricação de Painéis Aglomerados com Lignosulfonato e Ácido X	36
3.5.1 Delineamento experimental	36
3.5.2 Ensaios Tecnológicos dos Painéis Aglomerados.....	36
3.6 Análise dos Dados	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Propriedades da Madeira	37
4.1.2 Densidade básica e aparente da madeira.....	37
4.1.3 Caracterização química da madeira	38
4.2 Caracterização dos Adesivos	39
4.2.1 Caracterização de ureia-formaldeído e lignosulfonato	39
4.3 Propriedades Tecnológicas dos Painéis na Primeira Fase	47
4.3.1 Propriedades físicas dos painéis prensados a 140 °C	47
4.3.2 Ciclo de prensagem a 140°C.....	51
4.3.3 Propriedades mecânicas dos painéis prensados a 140 °C.....	52
4.4 Propriedades Tecnológicas dos Painéis na Segunda Fase	54
4.4.1 Propriedades físicas	54
4.4.2 Ciclo de prensagem para 160 e 180°C.....	57
4.4.3 Propriedades mecânicas para painéis prensados a 160 e 180°C.....	58
4.5 Propriedades Tecnológicas de Painéis Produzidos com Lignosulfonato e Ácido X	61
4.5.1 Propriedades físicas	61
4.5.2 Propriedades mecânicas.....	61
4.6 Comparação entre Valores Absolutos das Propriedades Tecnológicas entre Painéis ...	62
4.6.1 Inchamento em espessura e Absorção de água.....	62
4.6.2 Ligação interna	62
4.6.3 Módulo de elasticidade e Módulo de ruptura	62
5 CONCLUSÕES	63
6 RECOMENDAÇÕES.....	64
REFERÊNCIAS	65
ANEXO	74

1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material com características amplamente apreciadas pela humanidade, estando presente em todos os povos e culturas, desde os mais primitivos aos mais tecnologicamente avançados. Tais características estão relacionadas com a sua versatilidade, pois sendo um material orgânico, heterogêneo, higroscópico, anisotrópico, poroso, faz dele um dos principais componentes de manufaturados e matéria-prima para as indústrias de transformação.

Algumas características como a anisotropia e heterogeneidade na madeira sólida são apontadas como fatores que restringem a utilização do material para determinadas finalidades. Assim, a transformação da madeira sólida em produtos reconstituídos, como o painel aglomerado, é uma alternativa para geração de variados tipos e qualidades de produtos, com possibilidades de usos em diversas áreas.

Os painéis aglomerados podem ser fabricados a partir de qualquer material lignocelulósico que lhes confira alta resistência mecânica e massa específica preestabelecida, e após a aplicação de adesivo, se consolidam sob a ação de temperatura e pressão (ROWELL et al. (2000); MENDES et al. (2012)).

Iwakiri et al. (2012) citam que nas últimas duas décadas, as indústrias do setor de painéis de madeira reconstituída têm empreendido grandes investimentos na implantação de novas unidades produtivas, com elevado crescimento de novas áreas de plantios florestais para assegurar o suprimento de madeira.

O desenvolvimento da indústria de painéis de madeira foi impulsionado pelo surgimento dos adesivos sintéticos, sendo empregados inicialmente aqueles à base de ureia-formaldeído, cuja utilização atual, ainda representa a grande maioria.

Gonçalves (2012) descreve as resinas à base de ureia-formaldeído como de baixa resistência à umidade, e obtidas pela condensação de formaldeído com a ureia. Esta substância, por ser oriunda de derivados de petróleo, apresenta um custo elevado, interferindo no custo total dos painéis.

Melo (2009) destaca que em 90% de todos os painéis aglomerados produzidos no mundo é utilizado esse tipo de resina. E Carvalho et al. (2014a) ratificam que a ureia-formaldeído como produto obtido de fonte não renovável, apresenta além da intolerância à umidade, uma alta emissão de formaldeído.

Embora painéis produzidos com adesivos fenólicos apresentem alta resistência à umidade, o alto custo do fenol após a crise do petróleo na década de setenta motivou o surgimento de novas pesquisas. Assim, entre os novos materiais pesquisados, surgiram os isocianatos e os adesivos de tanino (DEPPE & ERNST, 1971; GONÇALVES, 2012; entre outros). Dynea (2001) descreve as resinas sintéticas, à base de formaldeído como produtos muito instáveis e as suas propriedades, como a viscosidade e o tempo de vida, vão depender da temperatura e das etapas de condensação, portanto, maior for a temperatura, menor será sua vida útil.

Nesse contexto, pesquisas que viabilizem matérias-primas alternativas para a indústria de painéis de madeira que reduzam o custo são importantes, uma vez que o valor de aquisição de resinas sintéticas representa um componente significativo em relação ao custo total do produto.

Ainda corroboram com a justificativa para substituição de adesivos comerciais por adesivos à base de polímeros naturais ou em composição, a problemática da emissão de substâncias tóxicas, neste caso, o formaldeído para a atmosfera.

O lignosulfonato ou licor sulfito destaca-se como material de origem biológica, gerado como subproduto da polpação química da celulose e sem ou com escassos estudos científicos como aglomerante em painéis de madeira.

De acordo com Melbar Produtos de Lignina (2000), dentre as propriedades de lignosulfonatos, destacam-se as tensoativas (redução da tensão superficial ou interfacial, a detergência, a umectância ou molhabilidade), aglomerantes, dispersantes, emulsificantes, e a de combinação com proteínas.

Algumas dessas propriedades podem potencializar a sua utilização em associação ou com substâncias à base de formaldeído na produção de painéis de madeira ou não, como mostra pesquisas realizadas inicialmente na década de 60 na Dinamarca e Finlândia, citado por Iwakiri (2005). Estas pesquisas por detectarem alguns problemas relacionados às propriedades mecânicas dos painéis promoveram a substituição do adesivo lignosulfonato por resinas sintéticas.

Guimarães Junior et al. (2013) citam a utilização de painéis particulados à base de madeira em contínua evolução tecnológica, com destaque às pesquisas direcionadas a um maior e melhor aproveitamento desses produtos, sendo importante o estudo dos parâmetros que irão influenciar a qualidade dos mesmos. Assim, pode-se afirmar que a qualidade dos painéis de madeira está em função dos estudos realizados previamente sobre composições das suas diversas variáveis de produção.

A qualidade dos produtos de madeira reconstituídos também está diretamente relacionada às propriedades anatômicas, físicas e mecânicas do material vegetal de origem (IWAKIRI, 2005).

Para Guimarães Junior et al. (2013), uma das limitações do uso dos painéis aglomerados se refere aos altos valores de umidade absorvida ocorrido devido a grupos hidroxílicos (OH⁻) livres na madeira e seus produtos principalmente na região amorfa da celulose e hemicelulose, e ainda quando reduzidas a partículas, a área superficial é aumentada.

Desta forma, a avaliação das propriedades tecnológicas e consequente análise da qualidade dos painéis de madeira, Mendes et al. (2012) destacam o uso de novas técnicas que estão sendo utilizadas.

O perfil de densidade dos painéis, obtido por meio de metodologia não destrutiva, também permite conhecer o efeito das variáveis da fase de prensagem (BELINI, 2007), fase esta, responsável pela consolidação do painel, sendo o ciclo de prensagem uma das variáveis que irá refletir diretamente nas propriedades dos mesmos.

García et al. (2001) citam também o monitoramento da temperatura no interior do colchão de partículas durante a prensagem, pois este fator, pode contribuir de forma relevante para a otimização efetiva do processo.

Considerando o exposto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a qualidade de painéis aglomerados de *Pinus caribaea* var. *caribaea* produzidos a partir de adesivo natural à base de lignosulfonato, ureia-formaldeído e misturas entre eles, sob variações de tempo e temperatura de prensagem.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar as propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea* e dos adesivos;
- Determinar a composição química elementar do lignosulfonato e sua estrutura química básica por meio de espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMS), puro e em composição com diferentes catalisadores;
- Avaliar o efeito de substituição do adesivo ureia-formaldeído por diferentes proporções de lignosulfonato sobre as propriedades físicas e mecânicas dos painéis aglomerados;

- Avaliar o efeito do tempo e temperatura de prensagem sobre as propriedades dos painéis aglomerados;
- Avaliar as propriedades dos painéis de madeira aglomerada modificados com lignosulfonato e ácido X como catalisador.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aspectos Gerais dos Painéis Aglomerados

O painel aglomerado é produzido a partir partículas de madeira, cujo tipo pode variar de acordo com a classificação de suas partículas, onde ocorre a incorporação de resina a base de polímeros sintéticos ou natural, com ou sem aditivos, consolidado pelo calor exercido por uma prensagem a alta temperatura.

Gonçalves (2012) o define como produtos fabricados com fragmentos de madeira ou outros materiais lignocelulósicos, mediante aglutinação com adesivos sintéticos, naturais ou mistos, submetidos à prensagem a quente para completa cura do adesivo.

Para Mendes (2011), o crescimento do setor de painéis aglomerados no mercado nacional se destaca pela modernização do parque fabril, o surgimento de novos produtos e/ou melhorias de painéis, e o aumento da demanda dos setores de construção civil e de móveis, que são os principais consumidores de painéis de madeira.

De acordo com o presidente da Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF), fatores que contribuíram durante a crise mundial há poucos anos atrás refletiram na lenta recuperação do comércio mundial e dos preços internacionais dos produtos de base florestal. Entretanto, em 2013, o mesmo cita que a conjuntura atual proporciona oportunidades para a consolidação do Brasil como uma das principais potências da indústria mundial de base florestal.

Entre os produtos florestais que tiveram destaque em 2012, os segmentos de compensados e painéis industrializados tiveram crescimento nas exportações e no consumo interno. O primeiro teve um aumento de 13,5% na comercialização, já o setor de painéis industrializados cresceu 12,8% em suas exportações e consumo interno (ABRAF, 2014).

A Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira (ABIPA) (2014) afirma que, para os próximos anos, estão previstos novos investimentos com valores aproximados de US\$ 1,2 bilhão na instalação de novas unidades industriais para os variados tipos de painéis reconstituídos, que irão proporcionar um aumento da capacidade instalada, em 2012, de 10,3 milhões de metros cúbicos para, aproximadamente, 10,9 milhões de metros cúbicos anuais em 2014.

São variados os tipos de produtos de madeira reconstituída, sendo muitas vezes, o produto final formado por um ou mais tipos de materiais (IWAKIRI, 2005).

A Figura 1 representa a os principais tipos, conforme a classificação das partículas produzidas.

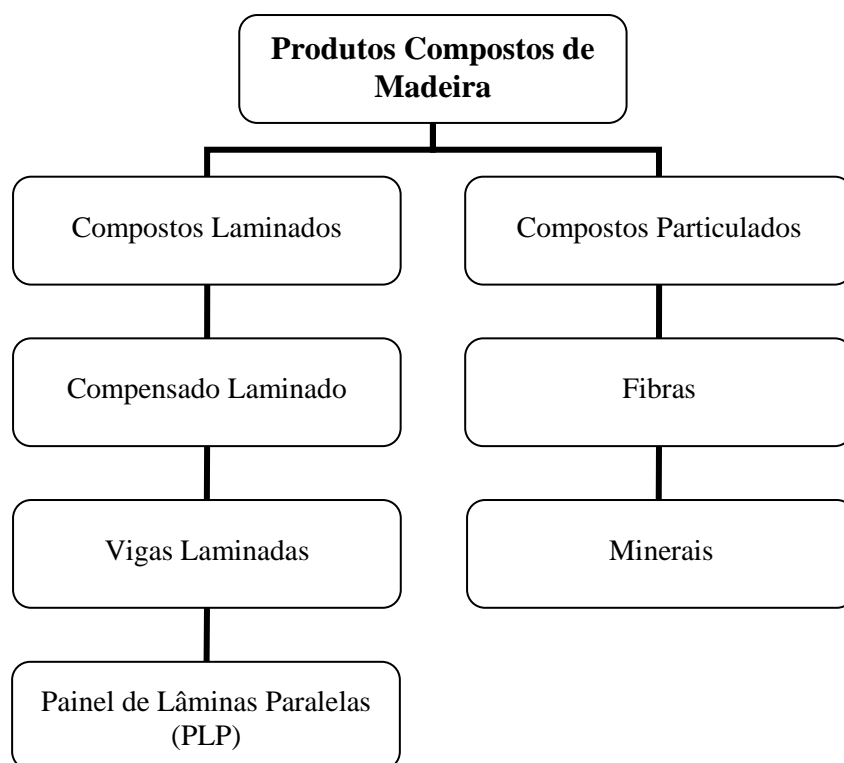


Figura 1. Tipos de painéis de madeira reconstituída
 Fonte: Adaptado de Iwakiri (2005)

Dentre eles, podem-se destacar os mais tradicionais como o painel de partículas reconstituídas ou chapa aglomerada ou MDP “Medium Density Particleboard”. Mas também outros tipos: painéis de resíduos agrícolas ou APB “Agriculture Particle Board”, painéis de partículas orientadas ou OSB “Oriented Strand Board”; chapas de fibra, onde estão inseridos os painéis de fibra de média densidade ou MDF “Medium Density Fiberboard”, painéis de fibras de alta densidade ou HDF “High Density Fiberboard”, SDF “Super Density Fiberboard”, AFB “Agriculture Fiber Board”, contando também aqueles em que não há a geração de partículas ou separação das fibras da madeira, ou seja, são classificadas como processadas mecanicamente, como os compensados, compensados navais, painéis colados lateralmente ou EGP “Edge Glued Panel” e painéis de lâminas paralelas ou LVL “Laminated Veneer Lumber”, entre outros, com diversas formas de produção e denominações de acordo com o interesse comercial das empresas.

Considerando os painéis aglomerados convencionais, os tipos MDP, a NBR 14810 (ABNT, 2013) define o painel de partículas de média densidade entre 0,51 e 0,75g/cm³ constituído de partículas de madeira, aglutinadas com resina sintética termofixa, que se consolidam sob a ação conjunta de calor e pressão. A mesma, ainda classifica os painéis de média densidade em função do uso (estrutural ou não estrutural e uso interno ou externo) e exposição ao ambiente (seco ou úmido).

Em relação ao surgimento, Iwakiri et al. (2005) afirmam que o painel aglomerado foi desenvolvido durante a segunda guerra mundial na Alemanha, em decorrência da ausência de qualidade na matéria-prima utilizada para produção de painéis compensados. Ainda segundo os autores, a utilização de resíduos para produção de aglomerado surgiu como uma alternativa viável para as condições em que se encontravam.

Para geração de produtos reconstituídos, a madeira sólida passa por processo de redução, que de acordo com a finalidade, apresenta diferentes formas e dimensões para em seguida, ser aglomerada ou montada em um novo produto por ligação adesiva (IWAKIRI, 2012).

Marra (1992) apresenta um esquema representado na Figura 2, onde mostra os elementos derivados da madeira sólida para a produção de diversos produtos compostos. No geral, à medida que se segue a diagonal, o tamanho dos elementos decresce e a possibilidade na geração de derivados em diversas formas aumenta.



Características referentes à redução do tamanho:

- Menor trabalho e maior capital
- Transformação crescente dos produtos
- Redução da resistência e peso dos produtos
- Menor qualidade aceitável em relação à madeira sólida

Figura 2. Esquema de redução da madeira sólida para geração de produtos reconstituídos
 Fonte: Marra (1992)

Nos aglomerados, a redução das partículas, permite o rearranjo e possibilita, de acordo com Maloney (1977), algumas vantagens em relação a madeira sólida, tais como: redução da anisotropia; maior uniformidade e controle de propriedades físico-mecânicas em diferentes pontos do painel por meio das variáveis do processo produtivo; eliminação de defeitos naturais (nós, inclinação da grã e tensões de crescimento), além de outros, na forma crua ou com diferentes tipos de acabamentos.

2.2 Variáveis e Interações na Produção de Painéis Aglomerados

Os parâmetros envolvidos no processo de produção de painéis aglomerados são responsáveis pela qualidade e propriedades tecnológicas a serem apresentadas pelo produto final. As variáveis quantitativas e qualitativas apresentam interações entre si, contribuindo para resultados satisfatórios ou não em relação às propriedades do painel.

As interações de algumas dessas variáveis podem ser representadas como na Figura 3, de acordo com o descrito por Maloney (1977) que cita que as mesmas interagem entre si nos

dois sentidos, e ainda que, qualquer mudança em uma delas resultará na alteração de várias outras relacionadas com o processo de formação do painel.

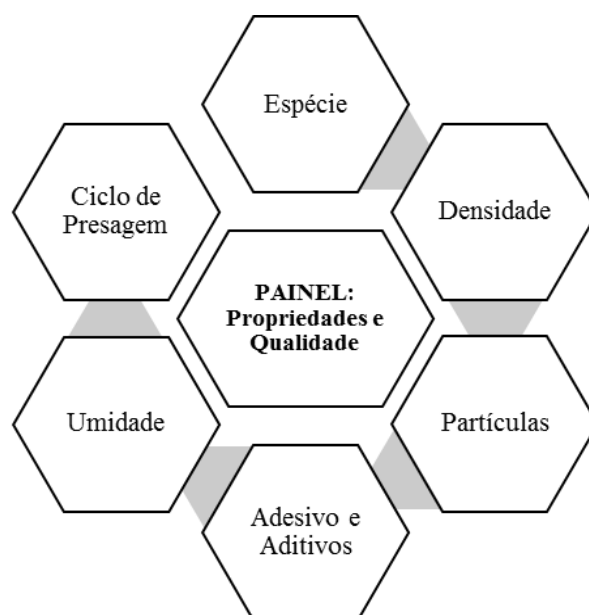


Figura 3. Interações das variáveis de processamento e as propriedades dos painéis
Fonte: adaptação de Maloney (1977)

Em relação a escolha da espécie a ser utilizada, ou ainda, mistura destas, Iwakiri (2005) afirma que as propriedades anatômicas, físicas, químicas e mecânicas da madeira também são variáveis importantes e que influenciam na formação e qualidade dos produtos reconstituídos de madeira.

Entre outros autores, Kelly (1977) relaciona a densidade da madeira utilizada, a densidade do painel, a geometria e a umidade das partículas, a resina e o ciclo de prensagem como as principais variáveis do processo produtivo dos painéis aglomerados.

Geimer & Price (1978), citam que muitos fatores influenciam as propriedades dos painéis, tais como a velocidade de fechamento da prensa, a umidade das partículas, a densidade do painel, o tipo, a quantidade e a qualidade do adesivo utilizado, o tempo e a temperatura de prensagem, e ainda a densidade básica e aparente, pH da madeira utilizada, a geometria de partículas, entre outros.

Para Alves (2003), o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos de madeira na área de compostos tem obedecido a três enfoques econômicos, quais sejam:

- a) a identificação do resíduo ou de matérias-primas de baixo custo, seguido do desenvolvimento de tecnologias e processos produtivos;
- b) baseado em tecnologias existentes, identificação de novos usos potenciais e aperfeiçoamento das propriedades do produto para atender os requisitos de uso; e
- c) a identificação dos requisitos tecnológicos desejáveis e desenvolvimento de um produto que atenda as especificações, utilizando-se a melhor combinação de materiais disponíveis.

2.2.1 A espécie como matéria-prima

Em relação a matéria-prima vegetal, utilizada na produção de painéis reconstituídos, existe uma grande variedade. Para Mendes et al. (2012), a seleção de espécies baseada na avaliação das propriedades físicas e mecânicas, bem como seu potencial para o fornecimento de madeira em quantidade adequada, são também critérios relevantes para produção industrial.

A anatomia da madeira apresenta influência tanto em relação a sua estrutura, quanto às diferenças de proporção dos elementos celulares, como dimensão, disposição e frequência das cavidades celulares, o que constitui a porosidade e permeabilidade da madeira. Tais fatores interferem, especialmente, no processo de adesão entre as partículas da madeira e o adesivo. (IWAKIRI et al., 2005).

Quanto às propriedades físicas, Razera (2006) destaca a influência destas também no processo de adesão entre partículas e adesivos, e cita ainda, que a densidade apresenta uma relação inversa com a porosidade e à ação de penetração de adesivos na estrutura lenhosa; que a umidade que influencia na formação da ligação adesiva está relacionada com a quantidade e o ritmo de absorção do adesivo líquido pela madeira, onde quanto menor, maior será a taxa de absorção, velocidade de cura e solidificação do adesivo.

Ainda de acordo com Razera (2006), as propriedades químicas da madeira contribuem na medida em que a presença de determinados extrativos podem bloquear a passagem de água e retardar a taxa de evaporação no processo de prensagem dos painéis, além da interação negativa com o adesivo, prejudicando seu processo de cura e aumentando o tempo necessário de prensagem de um painel; o pH da madeira (3,0 - 6,0) pode variar no processo alterando a colagem; e as cinzas que podem alterar o pH. E ainda, sobre as propriedades mecânicas da madeira, o autor destaca que estas podem influenciar no desempenho das ligações adesivas do painel.

Já a o poder tampão da madeira mostra a capacidade que a mesma apresenta para resistir à variação de pH do meio, podendo variar de acordo com a temperatura de solubilização das partículas em água (ALMEIDA, 2010).

Iwakiri et al. (2001) citam que as madeiras utilizadas na fabricação de aglomerados são provenientes de espécies de reflorestamento, principalmente o *Pinus elliottii* e *P. taeda* e, em menor escala, algumas espécies de eucaliptos.

Bortoletto Junior (2006) cita que a utilização da madeira de *Pinus* spp no Brasil encontra-se diversificada, gerando produtos sólidos como lâminas, painéis compensados e madeira serrada, bem como painéis reconstituídos destinados a diversos setores, atendendo aos mercados interno e externo. Souza et al. (2012) reafirmam que nos últimos anos, o *Pinus* spp se apresenta como elemento essencial de diversos setores de base florestal, incluindo o de painéis reconstituídos.

Brito & Silva (2002) avaliaram as propriedades de chapas de partículas produzidas a partir de *Gmelina arborea* Linn. Roxb. e *Samanea saman* (Jacq.) Merr, utilizando o adesivo ureia-formaldeído e densidade nominal dos painéis de 0,70g/cm³, e concluíram que as duas espécies proporcionaram bons resultados nas propriedades tecnológicas avaliadas, uma vez que a as mesmas atenderam aos valores mínimos e em alguns casos, foram superiores aos especificados na norma CS 236-66.

Em estudo para avaliar o potencial de utilização de madeira de *Schizolobium amazonicum* (paricá) e *Cecropia hololeuca* (embaúba) para produção de painéis aglomerados, realizado por Iwakiri et al. (2010), foram produzidos painéis com densidade nominal de 0,70g/cm³, utilizando a resina ureia-formaldeído. Os autores observaram que as propriedades de absorção de água (AA), inchamento em espessura (IE), ligação interna (LI), módulo de

elasticidade (MOE) e de módulo de ruptura (MOR), indicaram que as madeiras utilizadas são tecnicamente viáveis para produção de painéis aglomerados.

Gonçalves (2012) produziu painéis aglomerados de madeira de *Acacia mangium* com adesivos de ureia-formaldeído e tanino em pó da casca de *A. mearnsii* e observou entre outros fatores, que a qualidade tecnológica dos painéis sofreu variações em funções de diferentes parâmetros, tais como, idade das árvores que influenciaram na densidade da madeira, os caracteres anatômicos, o pH, e conseqüentemente na razão de compactação dos painéis.

Trianoski et al. (2013) utilizaram a madeira *Cryptomeria japônica* (cedro japonês), pura e em mistura com a madeira de *Pinus* spp para produção de painéis aglomerados, e indicaram que a baixa massa específica da madeira de *C. japonica* aumentou a razão de compactação dos painéis e contribuiu para melhorar as suas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional. Além disso, a partir dos requisitos normativos, verificou-se a viabilidade de uso da madeira de *C. japonica* de forma pura ou em mistura com madeira de *Pinus* spp, para produção de painéis aglomerados.

Iwakiri et al. (2001) avaliaram o potencial de utilização de cinco espécies do gênero *Pinus* para produção de chapas de madeira aglomerada. As espécies estudadas foram *P. oocarpa*, *P. caribaea*, *P. chiapensis*, *P. maximinoi*, *P. tecunumannii* e mistura destas, produzidas com resina ureia-formaldeído e densidade nominal de 0,70g/cm³. De acordo com os autores, os resultados mostraram que as propriedades físicas e mecânicas dos painéis produzidos com as cinco espécies apresentaram grande potencial para utilização na produção de aglomerado.

Carvalho et al. (2014b) utilizaram a espécie *P. oocarpa* na produção painéis aglomerados com densidade nominal de 0,65g/cm³, utilizando como adesivo, o tanino e a ureia-formaldeído pura e em composição, a fim de avaliar a qualidade tecnológica e possibilidade do uso do adesivo tânico obtido de *Stryphnodendron adstringens*, espécie do cerrado e conhecida popularmente como barbatimão, que apresenta valor econômico para extração de taninos de suas cascas e folhas. Os autores recomendaram o uso da mesma em até 50% em composição com a ureia-formaldeído, o que geraram valores de propriedades de acordo com a norma comercial CS 236-66, utilizada como base de comparação.

Em trabalho realizado por Cunha et al. (2014) foram produzidos painéis aglomerados com três espécies do gênero *Eucalyptus* (*E. grandis*, *E. dunnii* e *E. benthamii*), provenientes de reflorestamentos com 13 anos e utilizando-se partículas puras de cada espécie e a mistura entre elas, com adesivo ureia-formaldeído e emulsão de parafina, e obtiveram resultados satisfatórios em relação as propriedades tecnológicas das duas últimas espécies, em detrimento da primeira, incluindo a mistura entre elas, e que a adequação da granulometria de partículas e das variáveis de prensagem é fundamental para obtenção de valores de acordo com àqueles estipulados em norma.

Assim como pesquisas realizadas com algumas espécies alternativas, a utilização de resíduos de madeira oriundos de outros processos produtivos vem sendo vislumbrado como de potencial uso. Nesse sentido, Dacosta (2004) utilizou resíduos do processamento mecânico da madeira de *P. elliotii* para a fabricação de painéis aglomerados, com dois tipos de resíduos, serragem e maravalha, utilizadas puras ou misturadas, com o adesivo ureia-formaldeído em diferentes proporções e densidades nominais de 0,6g/cm³ e 0,7g/cm³. Os resultados, de acordo com a autora, permitiu concluir entre outras, que usando as partículas do tipo maravalha, misturada com maiores percentagens de adesivo e maiores densidades, são obtidos painéis com qualidade satisfatória.

Santos et al. (2009) produziram painéis de partículas aglomeradas produzidas a partir de resíduos gerados após a extração do óleo da madeira de *Eremanthus erythropappus* (candeia), associado a madeiras de eucalipto e pinus e dois teores de adesivo ureia-formaldeído. Os autores concluíram que o resíduo da madeira de *E. erythropappus* nas

proporções estudadas, mostrou-se viável para a confecção de painéis aglomerados, em todas as propriedades, exceto para o teste de flexão estática, e ainda que, o aumento na porcentagem do resíduo da madeira *E. erythropappus* proporcionou redução no MOE e MOR, o acréscimo de adesivo de 8% para 12% contribuiu para melhorar a ligação interna dos painéis.

Guimarães (2012) utilizou tratamento químico de partículas de pseudocaule de bananeira visando a produção de painéis aglomerados colados com ureia-formaldeído, com densidade nominal de $0,70\text{g/cm}^3$, e observou que, embora as propriedades mecânicas resultassem em valores médios abaixo do recomendado, a autora recomenda novos estudos levando-se em conta que a matéria-prima utilizada apresenta viabilidade técnica para produção de painéis.

Freire et al. (2011) estudaram painéis aglomerados comerciais confeccionados com bagaço de cana e madeira, e verificaram que os painéis de bagaço de cana apresentaram valores maiores de absorção de água e menores inchamentos em espessura.

Iwakiri et al. (2012) avaliaram a qualidade de painéis aglomerados produzidos com resíduos de processamento em serraria de nove espécies de madeiras tropicais da Amazônia. As espécies estudadas foram: *Scleronema micranthum* Ducke (cardeiro), *Ecclinusa guianensis* Eyma (caucho), *Scleronema sp.* (castanha-de-paca), *Copaifera multijuga* Hayne (copaíba), *Ocotea sp.* (louro), *Ocotea guianensis* Aubl (louro-espinho), *Caryocar villosum* Pers. (piquiarana), *Couratari oblongifolia* Ducke & R. Knuth (tauari) e *Virola surinamensis* Rol. Warb (virola), com painéis produzidos com densidade nominal de $0,75\text{g/cm}^3$, utilizando a resina ureia-formaldeído. Os resultados mostraram que as propriedades físicas e mecânicas dos painéis aglomerados, produzidos com as nove espécies de madeiras tropicais, foram satisfatórios em comparação aos valores referenciais apresentados na literatura para espécies de madeiras provenientes de floretas plantadas; mesmo que as razões de compactação dos painéis não influenciassem de forma clara nas suas propriedades.

Guimarães Junior et al. (2013) pesquisaram a qualidade de painéis aglomerados de madeira de desrama de *Acacia mangium* Willd, de forma comparativa com painéis de *P. oocarpa* e *E. grandis*, utilizando o adesivo ureia-formaldeído e concluíram que, em geral, a madeira de desrama de *A. mangium* apresentou potencial para ser utilizada na produção de painéis aglomerados, com a maioria de suas propriedades próximas a dos painéis de *P. oocarpa*. Os valores das propriedades físicas e mecânicas dos painéis produzidos com a madeira de desrama atenderam as exigências em norma, com exceção do módulo de elasticidade.

2.2.2 Densidade

A densidade é um dos principais fatores relacionados às propriedades da madeira e dos painéis reconstituídos. Para Maloney (1977), a densidade é considerada a propriedade física mais importante da madeira quando relacionada à espécie, sendo fator determinante na utilização da matéria-prima para a confecção de painéis.

Albuquerque & Latorraca (2000) citam que a madeira como sendo um material anisotrópico, possui propriedades distintas nos seus três eixos ortotrópicos e, estas diferenças expressam, assim, resultados diretos da estrutura da parede celular, da orientação celular, do tipo de células, sua distribuição, disposição e as relativas proporções nas quais estas estão presentes.

Dias (2000) cita que em função da condição de umidade da amostra, a densidade pode ser descrita de várias formas, sendo as formas mais usuais de determinação a densidade básica e a densidade aparente, onde a densidade básica, relaciona a massa da madeira completamente seca em estufa, com o seu respectivo volume saturado, ou seja, acima do ponto de saturação

das fibras (PSF), e a aparente, que do ponto de vista prático, é maior o interesse na sua determinação, devido ao fato desta ter influência da porosidade da madeira; é obtida pela determinação de massa e volume a um mesmo valor de teor de umidade. Para as condições internacionais é de 12%.

A densidade da madeira tem relação direta na densidade do painel, como cita Maciel (2001), onde a densidade do painel está intimamente associada à densidade das madeiras empregadas na sua fabricação e à taxa de compressão necessária para a sua compactação, sendo a variável que mais afeta as propriedades de resistência dos produtos formados.

No geral, em relação à massa específica, os painéis aglomerados são confeccionados no intervalo de $0,4\text{g/cm}^3$ a $0,8\text{g/cm}^3$. Madeiras de maior densidade produzem painéis de maior resistência mecânica, porém, os painéis mais densos promovem menor estabilidade dimensional, o que pode estar relacionado às liberações das tensões de compressão (KELLY, 1977).

Iwakiri, et al. (2005) classificam os painéis de madeira aglomerada considerando a densidade dos mesmos como baixa (até $0,59\text{ g/cm}^3$), média (de $0,59$ a $0,80\text{ g/cm}^3$) e alta densidade (acima de $0,80\text{ g/cm}^3$).

Para Albuquerque (2002), o uso de partículas mais grossas, com painéis menos densos, promovem maior absorção de água, e em painéis mais densos, um maior inchamento em espessura.

A razão de compactação (RC) é definida como o quociente da massa específica do painel pela massa específica da madeira. Tal quociente, de acordo com Guimarães Júnior (2008) é outra variável fundamental na confecção dos painéis.

Gonçalves (2012) observou que a adição de tanino em pó às partículas proporcionou melhorias nas propriedades de inchamento em espessura e absorção de água, à medida que se densificou o painel, e que as propriedades mecânicas apresentaram melhores resultados com o incremento de tanino em pó às partículas encoladas com ureia-formaldeído, principalmente nas maiores razões de compactação.

Em relação à mistura de espécies, Vital (1973), concluiu que madeiras de diferentes massas específicas se apresenta como alternativa para o aproveitamento de madeiras com maiores massas específicas, resultando em painéis com massa específica e propriedades aceitáveis pelo mercado. O que para Hillig et al. (2002), de modo geral, misturando espécies com diversas massas específicas, pode-se obter um valor médio que beneficie as propriedades dos painéis.

2.2.3 Partículas de madeira

O tipo de partícula utilizado na produção de painéis aglomerados, normalmente é estabelecido em função das propriedades desejadas e emprego do produto final. A sua geometria e granulometria (forma e tamanho) incidem diretamente na resistência dos painéis, na sua estabilidade dimensional, colagem e acabamento (BRITO, 1995).

Brito & Silva (2002) destacam que a qualidade dos painéis de madeira, é influenciada diretamente por avaliações prévias de variáveis, tais como granulometria de partículas, teor de adesivo, umidade, além dos processos utilizados na sua produção. Na mesma linha, Batista et al. (2007) afirmam que a geometria das partículas é o primeiro fator que afeta tanto as propriedades dos painéis quanto seu processo de manufatura.

As partículas exercem influência direta nas propriedades a serem apresentadas pelos painéis. A classificação de partículas é apresentada por Moslemi (1974), como:

1) Flocos “flakes”: partículas planas retangulares, finas, com espessura variando entre 0,2 e 0,4 mm, comprimento entre 25 e 100mm e largura entre 10 e 25mm, que dão origem a um tipo de painel denominado “Flakeboard”;

2) Aparas “shavings”: partículas finas, sem medidas padronizadas, resultantes das diversas operações de acabamento da madeira;

3) Cavacos “chips”: fragmentos de madeira de tamanho variando entre 12 e 25mm de comprimento por 1 a 5 mm de largura e espessura um pouco menor;

4) Lã de madeira “excelcior ou wood-wool”: definida como partículas longas e finas, com aproximadamente 250mm de comprimento, 5mm de largura e 0,5mm de espessura;

5) “Strands”: lâminas relativamente compridas, quando se compara a largura com a espessura, possuem comprimento variando de 12,7 a 76,2mm, largura 6,4 a 25,4mm e espessura de 0,25 a 0,64mm, com as quais se produz um tipo de painel com partículas orientadas denominado OSB; e

6) Partículas “particles”: pequenos fragmentos de madeira com comprimento variando entre 1,3 e 12,7mm e largura e espessura variando de 0,13 a 1,3mm.

Em relação a classificação dos painéis aglomerados de média densidade, Maloney (1977) apresenta quanto à distribuição em três tipos:

a) Homogênea: painéis produzidos com mistura de partículas ao acaso;

b) Múltiplas camadas: painéis cujas partículas finas são utilizadas nas camadas das faces e as mais grossas na região central/miolo. Geralmente adotando-se de 15 a 20% de partículas finas em cada face; e

c) Graduadas: painéis cujas partículas mais finas são adicionadas sobre as faces dos painéis, com variação gradativa do tamanho das partículas, partindo das mais finas a mais grossas, até o miolo do painel.

Para Moslemi (1974), a utilização de partículas longas e finas, empregando uma mesma quantidade de adesivo, teria como resultado uma menor resistência a ligação interna, maior resistência à flexão e maior estabilidade dimensional, em relação àquelas produzidas com partículas curtas e espessas. Ainda de acordo com o autor, a geometria de partículas apresenta efeito sobre todas as propriedades dos painéis, além de influenciar outros processos básicos variáveis.

Geimer & Price (1978) demonstraram que a flexão estática dos painéis aumentou diretamente com o comprimento das partículas e inversamente proporcional com a espessura, em pesquisa realizada por eles.

Avaliando a influência de diversas variáveis de processamento, com diferentes espécies de *Pinus* e tipos de partículas, sobre as propriedades de painéis de partículas, Iwakiri (1989) verificou que diferentes dimensões de partículas, gerou maior absorção de água. De acordo com o autor, uma vez que a espessura nominal das partículas utilizadas no estudo foi a mesma e as demais variáveis de manufatura dos painéis foram mantidas, para uma maior área superficial das partículas e uma menor disponibilidade de resina por unidade de área, podem ter sido responsáveis pelos resultados.

Brito & Peixoto (2000) trabalhando com diferentes granulometrias de partículas de *P. taeda*, chegaram à conclusão que partículas de menor granulometria proporcionaram melhores resultados para ligação interna, enquanto aquelas de maior granulometria produziram painéis com maior resistência à flexão estática e menor inchamento em espessura, também variando para o tipo de adesivo utilizado na produção dos painéis.

Alberto (1992) cita que os elementos dimensionais das partículas são o comprimento, a largura e a espessura, e a razão entre o comprimento e a espessura, chamada de razão de esbeltez (RE), e é um parâmetro bastante significativo, pois interfere na área de contato entre as partículas nos painéis, nas propriedades mecânicas e no consumo de adesivo. A razão entre

o comprimento e a largura, o autor define como razão de planicidade e está ligado diretamente ao volume de ar do colchão durante a formação dos painéis.

Moslemi (1974) indica para madeiras de densidade média a baixa, a razão de esbeltez ideal entre 120 e 200 na região superficial, cujas partículas são finas e longas, com alto grau de flexibilidade. Para o miolo, o autor cita a razão ideal em torno de 60. Já Maloney (1977) indica o valor médio de 150, pois são envolvidas outras variáveis no processo de produção.

A homogeneidade das partículas em relação ao perfil granulométrico é outro fator a ser considerado, como em estudo realizado por Torrell et al. (2013) sobre a influência da adição de serragem nas propriedades tecnológicas de painéis de madeira aglomerada de *P. taeda*, onde concluíram que a homogeneidade de distribuição granulométrica, é uma característica favorável ao uso em painéis aglomerados.

2.2.4 Adesivos em painéis aglomerados

Mano & Mendes (2004) descrevem que o termo resina “resin” foi aplicado inicialmente a exsudações de plantas, onde se apresentavam sob a forma de gotas sólidas, ou como líquidos muito viscosos, de cor amarelada, transparentes, encontradas no tronco de algumas árvores, tendo como propriedades, solubilidade e peso molecular intermediário a alto. E, ainda que, assim como os polímeros sintéticos, quando aquecidos, amolecem gradualmente por aquecimento e são insolúveis em água, porém, solúveis em alguns solventes orgânicos.

A NBR 14810-1 (ABNT, 2013) define o termo adesivo ou resina como utilizada com o objetivo de aderir partículas de madeira em um painel, podendo ser orgânica ou inorgânica.

Considerando as definições citadas, uma grande variedade pode ser utilizada em função do uso final do produto, classificados como sintéticos termoendurecedores, quais sejam, ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, melamina-formaldeído, resorcina-formaldeído, ou de base natural, como o tanino-formaldeído, licor sulfito e ainda mistura entre eles.

Iwakiri et al. (2005) citando Tsoumis (1991), descrevem que, historicamente, a primeira resina desenvolvida foi a fenol-formaldeído, em 1929, seguida pela ureia-formaldeído, em 1931, a melamina-formaldeído no final dos anos 30 e a resorcina-formaldeído em 1943.

Didaticamente, Iwakiri et al. (2005) denominam os produtos e processos envolvidos na colagem, como:

a) adesivo: material com propriedades aderentes, ou seja, substância capaz de manter unidos outros materiais em suas superfícies;

b) aderente ou substrato: termo utilizado para sólidos unidos por adesivos, tais como a madeira; e,

c) adesão: fenômeno físico-químico que provê um mecanismo (mecânico, difusão de polímeros ou adesão química) de interação entre superfícies sólidas e uma segunda fase, que refere-se a partículas individuais como moléculas, pequenas gotas, ou pó.

Ainda conforme os autores, em relação a colagem, os adesivos podem ser classificados como:

a) adesivos naturais: derivados protéicos de origem animal (glutina, caseína e albumina); derivados protéicos de origem vegetal (soja); derivados do amido; éter celulósico; e borracha natural;

b) adesivos sintéticos termoplásticos: polivinil/acetato; polivinil/acrilato; polietileno; poliestireno; borracha sintética; e,

c) adesivos sintéticos termoendurecedores/termofixos: ureia-formaldeído; fenol-formaldeído; melamina-formaldeído; resorcina-formaldeído; e isocianatos.

Considerando a indústria de painéis aglomerados, a maior parte utiliza adesivos sintéticos, especialmente, à base de ureia-formaldeído. Os adesivos termoendurecedores, quando sob aquecimento, apresenta modificações químicas e físicas irreversíveis, que os tornam rígidos e insolúveis, através de reações de policondensação.

Dynea (2001), entretanto, considera a resina ureia-formaldeído como um produto muito instável e, as suas propriedades, como a viscosidade e o tempo de vida, vão depender da temperatura e das etapas de condensação e assim, quanto maior for a temperatura, menor será sua vida útil.

O efeito do tipo e da quantidade de adesivo, sobre a composição dos painéis de madeira, é significativo e o aumento do teor de resina causa um incremento nas propriedades mecânicas e na estabilidade dimensional do painel (RAZERA, 2006).

Para Iwakiri (1989) acima de um determinado teor de resina, ocorre o recobrimento da partícula, porém, o aumento do teor de resina não atua na melhoria da ligação entre as partículas. Kamke & Lee (2007) citam que a penetração do adesivo em compósito de madeira, os autores descrevem que isto ainda é objeto de muitos estudos e que uma das técnicas potenciais para o entendimento do comportamento da penetração do adesivo na madeira, é a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia eletrônica de raio x.

Youngquist (1995) cita que as propriedades dos painéis reconstituídos dependem da distribuição da resina durante o processo de pulverização nas partículas de madeira. Além disso, a seleção do adesivo deve ser considerada, levando-se em conta as características dos materiais a serem unidos, conteúdo de umidade, tempo de colagem, propriedades mecânicas e durabilidade solicitadas aos produtos finais e o seu custo.

Evans et al. (2010) realizaram experimento utilizando a técnica de raios-x, para visualizar a distribuição da resina melamina-ureia-formaldeído em painéis aglomerados de partículas e examinaram as alterações da distribuição de cola na superfície das partículas de madeira, antes e depois da pressão. De acordo com os autores, a técnica permitiu afirmar que o adesivo migra sobre as partículas durante a prensagem e, ainda, o adesivo acumula-se em pequenos espaços vazios entre as partículas e nos canais capilares da madeira e nas extremidades do painel.

Dentre os fatores que influenciam na colagem de madeiras e painéis reconstituídos, Iwakiri et al. (2005) citam um conjunto que devem ser avaliados. São eles:

- a) características físico-químicas do adesivo;
- b) composição e características da madeira;
- c) procedimentos empregados na colagem; e,
- d) condições de uso do produto colado.

Em se tratando de painéis aglomerados, além de outras variáveis, as características físico-químicas do adesivo são normalmente analisadas previamente para verificar o possível comportamento do mesmo em relação ao processo de adesão. São elas:

a) Viscosidade: definida por Iwakiri et al. (2005), como a resistência ao fluxo livre entre as camadas de uma matéria ou, ainda, a grandeza que expressa o atrito entre as moléculas de um fluido livre e que se manifesta através do escoamento. Em relação a diferenças na viscosidade de adesivos, resultam em diferentes interações com as características de utilização.

Sua determinação pode ser realizada de acordo com Marra (1992) por meio de variados métodos que expressam a fluidez do material, entre eles: o viscosímetro de “Brookfield”; o viscosímetro “Stormer”; o método “bubble-rise” ou subida de bolha e o método do copo “Ford”.

No caso de painéis aglomerados, altas viscosidades podem resultar em dificuldade de espalhamento, menor penetração capilar, e normalmente significa maior tempo de armazenamento do adesivo. O contrário, quando o adesivo apresenta baixa viscosidade,

ocorrem situações, tais como, maior penetração e absorção na madeira (MOSLEMI (1974); IWAKIRI et al., 2005).

b) Tempo de formação de gel/tempo de gelatinização/"gel time": corresponde ao período transcorrido desde o preparo do adesivo até a sua aplicação, incluindo a composição com aditivos. Sua importância, de acordo com Iwakiri et al. (2005), está na vida útil e reatividade do adesivo.

Carvalho (2010) cita que tempo de formação de gel expressa a velocidade de formação de ligações tridimensionais que tornam a estrutura polimérica rígida. E sua determinação é feita em um tubo de ensaio com a solução preparada de acordo com os aditivos, como catalisadores a serem adicionados, e a mistura é então homogeneizada com bastão de vidro em banho-maria, a certa temperatura, até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura atinja a fase gel expressa o tempo de formação de gel.

c) Teor de sólidos: de acordo com Iwakiri et al. (2005) representa a quantidade de sólidos existentes no adesivo que é formado por componentes sólidos e líquidos, onde estes últimos são volatilizados durante a prensagem a quente, ocorrendo o primeiro processo de cura e solidificação da resina. Sua determinação se baseia na relação entre a pesagem da massa da resina antes e após a sua secagem em estufa a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, expressa em porcentagem.

d) pH: com a determinação feita diretamente por meio do pHmetro, e, tem importância para madeira e para o adesivo, pois de acordo com o Iwakiri et al. (2005), a resina não deve ter limites de pH fora da faixa de 2,5 a 11, pois podem resultar na degradação das fibras da madeira, e quando utilizando o pH muito baixo, pode provocar espuma na mistura, prejudicando a colagem. Cada resina tem uma faixa para cura, em meio ácido ou alcalino. No caso de acidez na madeira, pode haver pré-cura do adesivo ureia-formaldeído durante a prensagem dos painéis.

Em experimento com adesivos à base de tanino de *S. adstringens* (barbatimão) na produção de painéis aglomerados, Carvalho et al. (2014b) testaram adesivos extraídos das cascas do barbatimão na proporção de 0, 25, 50, 75 e 100% com o adesivo comercial ureia-formaldeído. Os adesivos puros e o das misturas tiveram suas propriedades determinadas e chegaram a resultados satisfatórios para as propriedades físicas e mecânicas com a mistura dos adesivos até 50%. O adesivo à base de tanino é ácido, enquanto a ureia-formaldeído é básica e, dessa forma, observaram que, conforme houve aumento da substituição do adesivo ureia-formaldeído pelo adesivo tânico de barbatimão, o pH das misturas apresentaram redução em seus valores.

2.2.5 Aditivos

Os aditivos podem ser definidos como materiais especiais incorporados em painéis durante a sua fabricação, a fim de se obterem determinadas propriedades (NBR 14810-1, 2013), podendo ser substâncias preservativas, emulsões de parafina, retardantes ao fogo, entre outros.

Em relação a parafina no processo produtivo, Mendes (2011) afirma que a mesma é adicionada a fim de proporcionar uma melhora na resistência do painel acabado quanto à absorção de água na forma líquida.

Santos et al. (2011) utilizando resíduos da madeira de *E. erythropappus* (candeia), na produção de painéis aglomerados com adição de resíduo de garrafa "pet", cita que a parafina é usualmente adicionada aos painéis de partículas de madeira aglomerada, produzidas sem a incorporação de polímeros, a fim de proporcionar aumento na resistência do painel acabado quanto à absorção de água na forma líquida. Entretanto, isso não melhora o desempenho do

painel quanto à absorção de vapor d'água. Os autores concluíram, que de modo geral, as propriedades mecânicas não foram afetadas pela adição de parafina.

Guimarães Junior et al. (2013) avaliaram efeito do teor da parafina nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *P. oocarpa* em concentrações de parafina de 0; 1; 1,5 e 2%, e concluíram que, o aumento da porcentagem de parafina proporcionou uma melhoria na estabilidade dos painéis e aumento da resistência a compressão. Para as propriedades de flexão estática (MOR e MOE) e tração perpendicular não se observou variações significativas em seus valores com o aumento dos teores de parafina.

2.2.6 Ciclo de prensagem

Pode-se definir o ciclo de prensagem como o tempo de fechamento e manutenção da prensa, pressão e a temperatura de prensagem envolvidos no processo de produção de painéis aglomerados. Nesse sentido, o processo de prensagem dos painéis sofre influência da umidade do colchão de partículas, a espessura final requerida do painel, além das características do adesivo utilizado (CALEGARI et al., 2005).

O processo de prensagem é citado como uma das fases mais importante na fabricação de painéis de madeira, pois além de determinar a espessura e a densidade final do painel, ainda transfere o calor, responsável pela cura do adesivo, proporcionando a consolidação do painel (CALEGARI et al., 2005).

Mendes et al. (2006) citam que o tempo de prensagem é o tempo decorrido entre o momento da consolidação do colchão de partículas em sua espessura final, até o momento de abertura dos pratos da prensa, podendo variar em torno de 6 a 12 minutos. E, ainda, que esse tempo deverá ser o suficiente para que o centro, ou miolo do painel atinja a temperatura ideal para a cura da resina e, que seja, também, suficiente para a migração da umidade na forma de vapor pelas bordas do mesmo.

A espécie utilizada apresenta influência sobre os parâmetros de prensagem, e as características anatômicas presentes nas partículas submetidas à compressão, influi na resistência oferecida à compactação sob as condições de pressão e temperatura (MATOS, 1988).

Gabriel et al. (2011) descrevem que o ciclo de prensagem (tempo de prensagem, temperatura e pressão aplicada) é um fator fundamental na produção dos painéis de madeira, pois o tempo de prensagem e a temperatura utilizada são variáveis limitantes do ponto de vista da qualidade do painel e da economia no processo produtivo.

De acordo com Reis (2008), durante a prensagem, o calor inicial é transferido da prensa para as camadas exteriores do colchão, migrando para o centro do painel por condução. O calor aumenta a temperatura do colchão, ativando a cura do adesivo, o que segundo Zombori (2001), as propriedades da cura dependem muito das propriedades físicas e químicas do adesivo.

Para Kollmann et al. (1975), temperaturas de prensagem muito altas reduzem a qualidade dos painéis, uma vez que a plasticidade da madeira aumenta rapidamente a partir de 100°C, resultando em uma compressão indesejada da madeira.

Gabriel et al. (2011) cita que o tempo de prensagem deverá ser suficiente para que o centro do painel atinja a temperatura ideal para a cura da resina e, também, suficiente para a migração da umidade pelas bordas do painel, e que o tempo de prensagem depende da espessura do painel, espécie de madeira e tipo de adesivo.

Maciel (2001) descreve o tempo de fechamento da prensa como influência na formação do gradiente vertical de densidade. Isso equivale ao tempo de contato dos pratos da prensa na superfície do colchão até se atingir a espessura final da chapa. Já o tempo de

prensagem, o mesmo autor define como o intervalo de tempo decorrido entre o momento em que o colchão é comprimido, até a espessura final do painel, e o momento de abertura dos pratos da prensa.

Para Matos (1988), a redução do tempo de prensagem dos painéis é um procedimento necessário, pois visa obter uma maior produção por unidade de tempo, e diminuir, assim, o consumo de energia, porém quanto menor o tempo de prensagem, observa-se uma redução das propriedades tecnológicas do painel.

Calegari et al. (2005) afirmam que a transferência de calor durante o processo de prensagem ocorre pela combinação de três mecanismos básicos: condução, convecção e irradiação, sendo a condução o principal modo de transferência de calor, onde ocorre o contato dos pratos da prensa com a superfície do colchão, os quais se encontram sob diferentes temperaturas.

Para demonstrar o perfil de absorção de calor com aumento da temperatura, em painéis aglomerados, Calegari et al. (2005) representando graficamente, observaram um rápido aumento da temperatura durante os primeiros minutos de prensagem, tanto nas faces quanto no miolo. Ao atingirem temperatura superior a 100°C , a temperatura torna-se aproximadamente constante e, posteriormente, tendem a atingir a temperatura dos pratos da prensa. No centro do painel, a temperatura elevou-se mais lentamente que nas faces, permanecendo aproximadamente constante durante alguns minutos.

Quando comparado a madeira sólida, a menor higroscopicidade dos painéis deve-se, entre outros fatores, a alta temperatura e pressão na sua consolidação. Nesse sentido, Del Menezzi (2006) destaca a ação do calor e da pressão a que são submetidos, onde o calor tem influência por meio da degradação de componentes químicos da madeira.

Nunes (2012) cita que modificações químicas, devido ao aumento da temperatura, elevam a acidez da madeira, por consequência da degradação da hemicelulose, o que resulta em alteração do pH do material, interferindo diretamente na polimerização do adesivo, comprometendo a linha de cola e a qualidade da adesão.

Para Kelly (1977) o aumento da densidade do painel promove a redução do teor de umidade de equilíbrio do mesmo, assim como a utilização de adesivos e parafinas, que podem bloquear parcialmente os sítios de adsorção, melhorando a estabilidade.

Na Figura 4 representada pelo autor, pode ser observada a relação entre a umidade de equilíbrio e a umidade relativa do ar para madeira sólida e painéis de madeira com diferentes densidades.

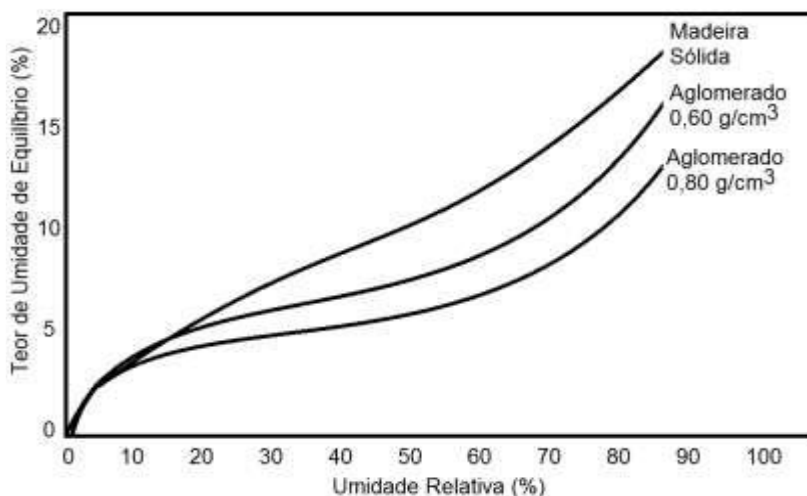


Figura 4. Isotermas de madeira sólida e painéis reconstituídos
Fonte: Kelly (1977)

O autor destaca que o teor de umidade de equilíbrio dos painéis é inferior ao da madeira sólida para uma mesma condição ambiental. Já entre os tipos de painéis, os de menor densidade apresentaram maior teor de umidade de equilíbrio.

Mendes et al. (2006) avaliando a influência do teor de resina, temperatura e tempo de prensagem na umidade de equilíbrio de painéis de partículas de madeira, observaram que o aumento da temperatura de prensagem, de 160°C para 180°C, reduziu significativamente o teor de umidade de equilíbrio dos painéis, enquanto a prensagem a 160°C, o aumento do tempo de prensagem, de 6 para 10 minutos, proporcionou o aumento desse parâmetro.

Diferente disso, Mendes et al. (2006) cita que Murakami et al. (1999) estudaram os efeitos do tipo e teor de resina, os quais observaram uma redução do teor de umidade de equilíbrio com o aumento do teor de resina.

2.3 Lignosulfonato

2.3.1 Aspectos gerais do lignosulfonato

Para Lelis (1995), pesquisas que busquem matérias-primas alternativas para a indústria de painéis são importantes, porque o custo da aquisição de resinas sintéticas representa um componente de peso no custo total do produto.

De acordo com Goda et al. (2000), o lignosulfonato ou licor sulfito refere-se a um subproduto rico em lignina gerado a partir da polpação da madeira pelos processos ácidos sulfito ou bissulfito em fábricas de celulose e papel, também sendo possível obtê-lo pelo processo de polpação alcalino chamado kraft.

Long Junior & Colodette (2013) relatam que dentre os componentes da madeira mais visados para o reaproveitamento, a lignina e as hemiceluloses apresentam destaque, sendo a lignina, um componente da madeira indesejável na produção de celulose e papel e está presente em alta concentração no licor negro.

Silveira (2010) define o resíduo como subproduto obtido na forma de um licor negro, após a etapa de deslignificação na polpação da celulose, sendo a maior parte de licor produzido utilizada na geração de energia, especificamente no caso da polpação tipo kraft, e apenas uma pequena parcela, entre 1 e 2% é empregado na fabricação de produtos específicos.

Camargo (2003) cita que o termo lignina foi introduzido em 1838 por Anselme Payen para designar o resíduo solúvel obtido no tratamento da madeira por ácido nítrico concentrado, ficando por um longo tempo sem constituição química definida, até que em 1917, Peter Klason a classificou como uma substância macromolecular constituída de unidades de álcool coniferílico, mantidas juntas por meio de ligações do tipo éter. Atualmente é aceito que a estrutura da lignina é uma macromolécula presente na madeira na forma de uma rede polimérica tridimensional não cristalina.

Para Silveira (2010), a estrutura da lignina é variada em função da espécie de madeira utilizada e, principalmente, em função do processo utilizado para sua obtenção.

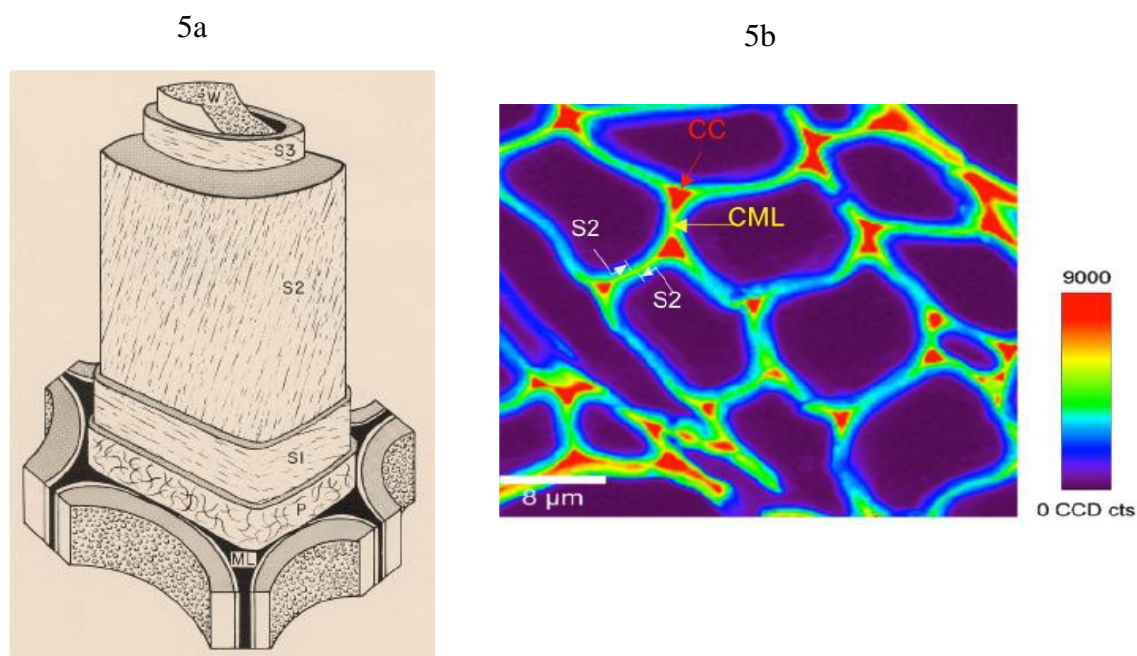
Um conceito geral, dessa forma, é que a lignina é um polímero tridimensional macromolecular natural aromático e amorfo, presente em praticamente em todas as espécies vegetais superiores e outros recursos naturais, com quantidade variando de 15 a 30%.

Fernandes (2005) cita como principais funções da lignina nas plantas, promover a rigidez, resistência e flexibilidade à parede celular, auxiliar no transporte de água, servir como uma barreira à degradação enzimática da parede celular e proteger contra ataques de insetos e microrganismos patogênicos, apresentando uma estrutura molecular complexa e variável. Sua composição elementar média é de 53 - 65% de carbono, 6 - 9% de hidrogênio e 26 - 36% de

oxigênio e quando não modificada, a lignina não apresenta enxofre, fósforo, nitrogênio ou outros elementos.

Goda et al. (2000) descreve a lignina como um polímero orgânico bastante heterogêneo que possui em sua cadeia principalmente o carbono, que se posiciona na forma de complexos aromáticos ramificados, e também o oxigênio e o hidrogênio. A unidade aromática mais comum existente na lignina é a do tipo fenilpropano, embora ainda existam dúvidas quanto à sua completa estrutura molecular. Localiza-se principalmente na lamela média, onde é depositada durante a lignificação do tecido vegetal e quando o processo de lignificação é completado, geralmente coincide com a morte da célula, formando o que se denomina tecido de resistência.

As Figuras 5a e 5b ilustram a presença da lignina em células de tecido vegetal de xilema de *Populus trichocarpa* por microscopia eletrônica. Os sinais mais fortes de lignina estão presentes no canto das células (CC), seguido pela lamela média composta (CML). E também é distribuída na parede secundária, S1, S2 e S3 com maior concentração nas camadas mais externas (sentido CML) (SCHMIDT et al., 2009).



Figuras 5a e 5b. Esquema da estrutura da parede celular e imagem em microscopia eletrônica da parede celular indicando a localização da lignina

Fonte: Schmidt et al. (2009)

A lignina como a celulose, também é um polímero, mas difere desta porque é predominantemente um composto aromático e altamente irregular em sua constituição e estrutura molecular (SOARES, 1998).

As ligninas podem ser classificadas como: lignina nativa, ou seja, aquela que está presente na biomassa; e lignina técnica, também chamada industrial, em que a lignina é isolada a partir da biomassa por uma variedade de processos (BOZELL et al, 2007).

Camargo (2010) descreve que a separação convencionalmente da celulose, ocorre por meio de soluções de bases fortes ou ácidos fortes, por vapor a alta pressão, e tratada a seguir por extração com solvente. A lignina não modificada não é solúvel em água, e têm características de termoplástico fundido, sendo aproveitada, principalmente, como fonte de

energia pela queima. Como um hidrocarboneto, de caráter fenólico, a lignina pode ser empregada em diversas finalidades.

De acordo com El Mansouri & Salvató (2006), os lignosulfonatos são ligninas técnicas mais importantes em quantidade, do ponto de vista comercial. Além disso, são considerados de baixo valor agregado. Dado o potencial de utilização do lignosulfonato, o autor continua, destacando que, ultimamente, há uma série de operações de purificação associados ao processo sulfito, sendo possível a produção de lignosulfonatos em pó, através da fermentação e evaporação do etanol para eliminar açúcar e redução de sais.

Em nível mundial, uma parte significativa dos lignosulfonatos é produzida a partir da madeira de pinus. O Brasil iniciou a fabricação da lignina sulfonada em 1957, por meio da Companhia Melhoramentos de São Paulo (GODA et al., 2000). Até hoje, existe apenas uma empresa no país capaz de recuperar os lignosulfonatos da lixívia residual do cozimento da fabricação de celulose sulfito.

2.3.2 Obtenção do lignosulfonato

Como resíduos industriais da polpação da madeira, os lignosulfonatos são mais precisamente polímeros solúveis em água, produzidos a partir de madeiras, em geral, de coníferas. Essa geração ocorre durante o cozimento dos cavacos de madeira para individualização de suas fibras e para a produção de polpa celulósica (ALEXY et al., 2000).

Existem vários processos de polpação da madeira, todos viáveis do ponto de vista técnico-econômico, visando transformar a madeira até uma forma desfibrada ou desintegrada sem a remoção da lignina ou com remoção parcial desta, obtendo-se desta forma a polpa ou pasta celulósica.

Os processos químicos visam a remoção parcial da lignina existente na lamela média, permitindo a separação ou individualização das fibras. Dependendo dos agentes usados na deslignificação, os processos são classificados em alcalinos ou ácidos (processos soda, sulfato e kraft). Dentre os ácidos, destacam-se os processos sulfito-ácido e bissulfito, cuja diferença reside no licor de cozimento utilizado.

De acordo com Oliveira (2010), os lignosulfonatos são obtidos como subproduto do processo de polpação sulfito da madeira, ou ainda, pela sulfonação de ligninas no processo kraft. E conforme Lora & Glasser (2002), os três tipos de processos industriais de polpação a ser considerados são:

1) Método sulfito: é o método mais tradicional que consiste em uma mistura de ácido sulfuroso e sais alcalinos para solubilizar a lignina, inserindo grupos sulfonato (SO_3H) em sua estrutura junto com seu contra-íon (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , etc.) que juntos conferem o caráter solúvel e higroscópico.

De acordo com Hernandez (2007), neste processo as matérias-primas lignocelulósicas são colocadas para reagir com uma mistura de dióxido de enxofre e uma base de sulfito, em altas temperaturas e pH baixo. Os licores residuais contêm majoritariamente polímeros de lignina sulfonada (lignosulfonatos), contendo em média de 70 a 75% destes compostos e as propriedades dos lignosulfonatos são afetadas de acordo com a matéria-prima utilizada no processo, onde madeiras de folhosas têm uma massa molar menor que os lignosulfonatos obtidos das madeiras de coníferas.

A Figura 6 apresenta a composição típica dos licores obtidos a partir do processo sulfito para coníferas e folhosas.

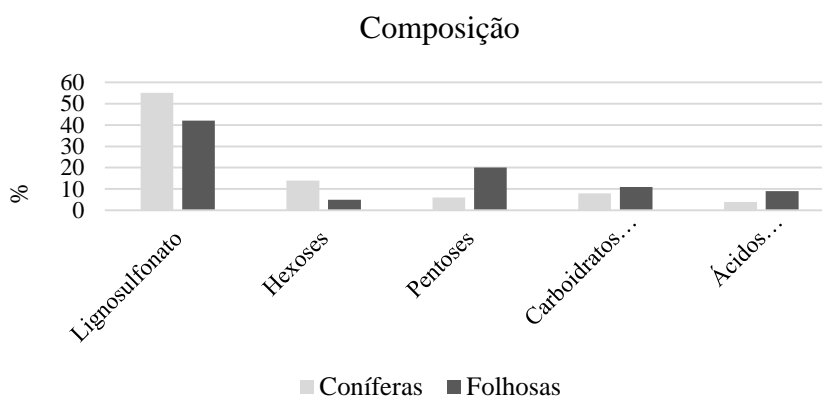


Figura 6. Composição típica dos licores do processo sulfito
Fonte: Lin & Lin (1990)

2) Kraft: é o processo químico mais utilizado, devido principalmente à sua versatilidade para processar praticamente qualquer matéria-prima lignocelulósica e as excelentes propriedades de resistência da polpa celulósica obtida.

De acordo com Hernandez (2007), o agente químico de cozimento utilizado no processo kraft é uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) com um pH de 13,0 – 14,0. Um licor negro de natureza alcalina, contendo a fração não celulósica da madeira e os reagentes residuais, é obtido após o cozimento. Após ser concentrado, o resíduo é queimado para gerar energia, a qual é usada para a obtenção de vapor ou energia.

Santos (2011) cita que embora quase toda a lignina produzida seja queimada para geração de energia e recuperação de agentes químicos, uma pequena parte é recuperada e vendida na forma de pó.

3) Organosolv: ainda não utilizado no Brasil, é uma alternativa que emergiu dos processos anteriores, pois é mais aceitável ambientalmente e diminui os custos de produção, já que consegue recuperar a lignina e outros reagentes e produtos. De acordo com Bozell et al. (2007), o processo se caracteriza por utilizar como meio deslignificante solventes orgânicos, normalmente associados com água e às vezes um catalisador, ácido ou básico. A volatilidade do solvente utilizado facilita a sua recuperação por destilação do licor negro.

Considerando as propriedades das ligninas industriais, Rubio (2002) cita que os distintos procedimentos de cozimento de madeira apresentam diferenças muito significativas nas suas estruturas, propriedades físicas e químicas, o que gera mudanças nas possibilidades de aplicação.

A Tabela 1 apresenta as características químicas principais dos três tipos de ligninas industriais.

Tabela 1. Propriedades químicas dos diferentes tipos de lignina

Composição Elementar	Lignina Kraft	Lignina Organosolv	Sulfito
	(%)		
C	66,0	63,0	53,0
H	5,8	5,5	5,4
S	1,6	-	6,5
Contaminantes	-	-	Carboidratos diversos de degradação
Grupos Funcionais (%)			
OH fenólico	4,0	4,8	1,9
OH alifático	9,5	5,0	7,5
HSO ₃	-	-	16,0
HS	3,3	-	-
OCH ₃	14,0	19,0	12,5
Solubilidade	Meio básico/Dissolventes orgânicos	Dissolventes orgânicos	Água
Massa molecular	2.000 (M _N)	700 (M _N)	400 -15.000
Ligações principais entre as unidades	Ligações C-C (tipo poliestireno) com cadeias laterais e anéis aromáticos e dialquil-éter	Ligações C-C entre cadeias laterais e anéis aromáticos e diaril-eter	Aril-alkil éter (β-O-4)

M_N = refere-se ao peso molecular

Fonte: Glasser (1981)

De acordo com Santos (2011) as características do lignosulfonato vão depender da sua estrutura química, de sua formação e da planta que lhe deu origem, sendo que os lignosulfonatos, obtidos do processo sulfito, são hidrofílicos se dissolvendo em água; já as ligninas oriundas da polpação kraft são hidrofóbicas e não se dissolvem em água.

Pérez et al. (2007) citam que a estrutura do lignosulfonato é reticulada e possui anéis carbônicos do tipo fenil e estruturas que podem se ligar com diversos componentes, estrutura muito similar às das resinas fenol-formaldeído.

Entretanto, Pimenta et al. (2002) destaca que o primeiro passo na síntese de adesivos fenol-formaldeído é a hidroximetilação, quando o formaldeído reage com o fenol ocupando as posições *orto* (carbonos 2 e 6) e *para* (carbono 4) do anel aromático. Na segunda fase da síntese, ocorre a condensação, etapa na qual os monômeros hidroximetilados reagem entre si dando origem a oligômeros em solução.

No momento da prensagem a quente dos produtos de madeira, os oligômeros reagem entre si formando uma rede tridimensional rígida, o que corresponde ao estado curado do adesivo fenólico. Se uma das posições reativas do anel aromático estiver substituída com algum grupamento funcional, a hidroximetilação irá ocorrer normalmente.

2.3.3 Caracterização e propriedades do lignosulfonato

Conforme o tratamento do licor negro obtido pelo processo sulfito, o lignosulfonato pode ser rico em cálcio, sódio, magnésio ou de amônio e ainda livre de açúcares (MELBAR, 2000). De acordo com o catálogo Lignosulfonato da Melbar (2000), as seguintes características, entre outros produtos fabricados, podem ser encontradas:

1) Lignosulfonato de cálcio e magnésio: uso amplo e geral nas aplicações que requerem um agente aglomerante ou dispersante. Na sua fabricação são utilizadas exclusivamente lixívia proveniente da madeira pinus, sempre da mesma procedência, para garantir a homogeneidade do produto final.

Sua composição apresenta cerca de 20 a 25% de açúcares redutores, predominantemente do tipo hexoses e carboidratos ácidos, característica essa que lhe confere alto poder de aglomerar partículas sólidas, quando em contato com estas. Podem ser dissolvidos em água, formando soluções de até 52%, onde acima desta faixa, as soluções podem apresentar viscosidade muito elevada à temperatura ambiente, dificultando a sua preparação e o seu manuseio.

2) Lignosulfonato de amônio: apresenta elevado poder dispersante, sendo especialmente recomendado para emulsões de asfalto e resinas fenólicas. A matéria-prima (lixívia sulfito) utilizada na fabricação provém exclusivamente da madeira *P. taeda*, o que confere características físico-químicas homogêneas ao produto.

É reconhecido o poder de dispersão superior dos lignosulfonatos derivados de coníferas. Além disso, o material originado apresenta tonalidade mais clara no lignosulfonato em pó e apresenta pH ácido. Devido à grande compatibilidade dos lignosulfonatos com ureia, fenol e formaldeído, é possível fazer composições diversas por meio de reações de condensação, visando obter resinas ureia-formaldeído e fenol-formaldeído.

3) lignosulfonato de sódio: apresenta características dispersantes, desenvolvido especialmente para melhorar suas propriedades tensoativas. A ausência de íons de cálcio evita precipitados indesejáveis. Apresenta pH na faixa alcalina e não requer nenhuma correção na maioria das aplicações, com alto poder dispersante. Contém entre 13 a 19% de açúcares redutores em sua composição e por essa razão apresenta além da propriedade dispersante, poder adesivo requerendo para isso, um agente aglomerante de base sódio.

De acordo com Lemes (2005) os lignosulfonatos possuem uma estrutura esférica muito compacta de superfície carregada negativamente, isto porque os ácidos sulfônicos estão posicionados, principalmente, na superfície enquanto os hidrocarbonetos hidrofóbicos estão posicionados no interior da partícula.

Ainda de acordo com o autor sendo a lignina insolúvel em água em seu estado natural, a maioria dos produtos à base de lignina é derivada de lignosulfonatos produzidos pelos processos de polpação sulfito ou a partir da sulfonação em processos kraft. Nesses processos a lignina é fraturada e sulfonada, dando origem aos lignosulfonatos, que são solúveis em água e um modelo de sua estrutura química é representado na Figura 7.

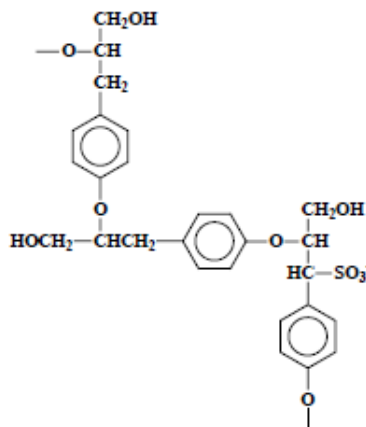


Figura 7. Estrutura química do lignosulfonato
Fonte: Fredheim & Christensen (2003)

2.3.4 Possibilidades de uso do resíduo na indústria madeireira

O potencial e uso da lignina e seus produtos, como o lignosulfonato, em variados setores produzidas industrialmente já vêm sendo destacados. Pode-se citar, entre outros, seu uso como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petrolíferos e artesianos, como agente aglomerante ou de flutuação no tratamento de efluentes, aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos, como agente de liberação lenta de nitrogênio no solo (MELBAR, 2000).

Para Camargo (2003), a utilização do lignosulfonato como substituinte em resinas fenólicas pode ser devido o mesmo ser um componente oriundo de fonte renovável, já que se trata de um derivado de lignina extraído do licor negro (efluente da indústria de papel); por implicar em um menor custo para o produto final; e por possuir propriedades de superfície ativa, o que poderia resultar em um composto com características positivas.

Além disso, o aumento do custo do fenol contribui para que se substitua esse componente por outros, desde que não haja modificações das propriedades.

Park et al. (2008) afirma que a lignina pode ser uma candidata natural para aplicações como substituinte na resina fenol-formaldeído, porém, sua heterogeneidade química é um fator limitante nessa aplicação, destacando que, em comparação, tendem a possuir propriedades de adesão mais fracas, além de uma grande variabilidade no desempenho. Entretanto, o autor destaca que se pode melhorar as suas propriedades através do processo de modificação química da lignina, entre elas, metilação da lignina, que consiste em criar uma reação de lignina e formaldeído, em meio básico, para gerar sítios reativos com o agente endurecedor.

Para Rubio (2002) a lignina pode atuar como copolímero em resinas fenol-formaldeído e ureia-formaldeído devido a sua similaridade estrutural. Alguns procedimentos visando melhorar as propriedades dos adesivos verifica-se que é possível substituir até 23% de fenol por lignina nas formulações de resinas fenol-formaldeído, sem perda de propriedade de adesão da resina, voltando-se para as indústrias de painéis de madeira reconstituídos.

Avaliando a formulação e cura de resinas fenol-formaldeído tipo “resol” com substituição parcial por lignosulfonatos, Rubio (2002) concluiu, entre outras, que foi estabelecido que os lignosulfonatos com menor predisposição a hidroximetilação com o formaldeído foram aqueles provenientes de madeira de coníferas, devido a maior proporção de posições livres reativas em sua estrutura aromática. A hidroximetilação dos lignosulfonatos é favorecida em meio básico, com melhores resultados entre o pH 9 e 10 e a incorporação de lignosulfonato a resina não deve ser superior a 35%. Acima desse valor ele passa a se comportar como enchimento e não como copolímero; as resinas ligno-fenol-formaldeído alcançam tempo de conservação a temperatura ambiente inferior a 15 dias e, a baixas temperaturas, aumenta para 30 dias, e que o adesivo formulado no trabalho apresentou propriedades similares aos adesivos obtidos por resina fenol-formaldeído comercial.

Cerquera (2010) realizou estudo sobre a substituição parcial de fenol por lignina para obtenção de resina fenol-formaldeído utilizada para fabricação de painéis OSB, a partir de espécies florestais colombianas, e concluiu que uma substituição parcial de fenol por lignina, em torno de 25%, confere as melhores características em relação a viscosidade e teor de sólidos; e que se pode substituir até o máximo de 30%, mantendo-se os parâmetros para produção dos painéis.

Embora utilizado em área distinta da indústria madeireira, mas como finalidade similar de reações, Silveira (2010) avaliou a substituição de resina fenol-formaldeído por lignosulfonato visando o desenvolvimento de um novo material de pastilhas de freio, e concluiu que o lignosulfonato apesar de possuir menos grupos fenólicos disponíveis para a

reação de reticulação (ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais, onde com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida) que o próprio fenol livre, é capaz de reagir formando uma matriz polimérica. Quanto a estabilidade térmica verificada através do ensaio de termogravimetria observou-se que as resinas com teores de lignina possuem menor resistência térmica quanto comparada à resina fenol-formaldeído pura, que apresenta um pico de degradação térmica muito bem definido na faixa dos 400 °C. Já a estabilidade térmica das misturas é menor do que com a resina pura. As substituições dos teores de 20 e 30% se mostraram mais estáveis a altas temperaturas, pois foi verificada a necessidade de maior energia de pós-cura para composições com maior teor de lignina. O aumento no teor de lignosulfonato produz um compósito com caráter mais hidrofílico devido à presença de grupos polares contendo enxofre na sua superfície.

ETÜN & ZMEN (2003) realizaram experimento em painéis aglomerados com adesivo fenol-formaldeído modificados com lignosulfonato organosolv e concluíram que foi possível a substituição em até 30%, sem comprometer as propriedades dos painéis.

Chávez-Sifontes & Domine (2013) realizando uma revisão sobre estrutura e aplicações da lignina e seus métodos de despolimerização, para obtenção de derivados aromáticos de interesse industrial, citam que a causa pela qual, diferentes tipos de lignina aproveitáveis industrialmente não serem utilizadas de maneira geral como materiais de partida para manufatura de produtos, é consequência da dificuldade do seu tratamento e das limitações técnicas que enfrentam para iniciar os processos adequadamente.

Rosa (2013) realizou estudo sobre a utilização de adesivos alternativos na produção de painéis aglomerados, tendo por objetivo utilizar o lignosulfonato de amônio como adesivo, em composição com os adesivos tanino-formaldeído e ureia-formaldeído, com produção dos painéis com densidade nominal de 0,75kgf/cm³ e temperatura de 160°C. De acordo com os resultados, o autor concluiu que os painéis produzidos com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído apresentaram maior resistência mecânica em relação àqueles com a presença do lignosulfonato de amônio puro. Em relação a estabilidade dimensional, houve interação nos painéis produzidos pela mistura entre os adesivos, com melhores resultados para aqueles contendo lignosulfonato e tanino.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta da Madeira e Análise de suas Propriedades

Foram coletadas três árvores da espécie *Pinus caribaea* var. *caribaea*, com idade aproximada de 27 anos, cultivada em área experimental com espaçamento 2 x 3m, escolhidas ao acaso, porém, foram selecionadas aquelas que apresentavam bom aspecto fitossanitário e diâmetros à altura do peito (DAP) variando entre 18 e 22cm.

O plantio está localizado na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) no município de Seropédica, na microrregião de Itaguaí, a 22° 44' 38" de latitude sul, 43° 42' 28" de longitude oeste, na região oeste da Baixada Fluminense a uma elevação de 26m do nível do mar. A temperatura média anual da região é de 22,7°C e a precipitação anual, de 1.291,7mm. O clima é tropical sub-úmido, com pouco ou nenhum déficit hídrico, e mesotérmico, com calor bem distribuído durante todo o ano.

3.1.1 Densidade básica e aparente da madeira

Do material coletado, amostras foram utilizadas para determinação da sua densidade básica, sendo obtidas seções transversais de 2,5cm de espessura, ao longo do tronco nas posições 0% (base), 25%, 50%, 75% e 100% (topo) e à altura do DAP (1,30m do solo). A densidade básica da madeira foi realizada pelo método de imersão em água, conforme descrito por Vital (1984).

Foram retiradas também, 12 amostras aleatoriamente dos discos, para determinação da densidade aparente a 12% nas dimensões 2 x 2 x 3cm, que foram acondicionadas em sala de climatização. Quando foi verificado que não ocorria mais variação de peso, determinou-se seu volume, utilizando o método de deslocamento em mercúrio (Hg), citado por Vital (1984). Para tanto, as amostras foram pesadas em balança de precisão e com auxílio de uma haste de ferro, imersas, uma a uma, em um copo de becker com mercúrio.

Em seguida, tomou-se nota do peso do líquido deslocado e utilizando-se a densidade do Hg. Com as informações de massa e volume das amostras, determinou-se a densidade aparente das amostras, dividindo-se o peso obtido pela densidade do Hg.

3.1.2 Caracterização química da madeira

Cinco discos obtidos logo acima do DAP foram reservados e transformados em cavacos, com posterior trituração em um moinho de facas tipo "Willey". A serragem obtida foi peneirada para homogeneização do material, utilizando-se aquelas que ficaram retidas na malha de número 16 (40 mesh).

A caracterização química dos componentes macromoleculares da madeira foi realizada no Laboratório de Química da Madeira da UFRRJ e os métodos de análises químicas realizados de acordo com Abreu et al. (2006), que foram adaptados das normas ASTM D 1105 e D 1106. Foram determinados os teores de extrativos, de lignina de Klason, de holoceluloses e de α -celulose, além do pH e capacidade tampão da madeira. As análises foram realizadas em triplicata, obtendo-se ao final, a média e o desvio padrão para cada análise.

3.1.2.1 Teor de extrativos totais da madeira

Foram utilizadas três amostras de madeira (15g) absolutamente seca, onde as partículas foram transferidas para um extrator de tipo “Soxhlet”, seguindo uma escala eluotrópica de ordem crescente de polaridade dos seguintes solventes: etanol:ciclohexano (1:2), acetato de etila, e, metanol, por 24h para cada solvente e, em seguida, concentrado em um rotavapor.

O teor de extrativos totais foi obtido a partir da diferença entre a massa inicial seca antes e depois de passar pelo processo de extração, considerando-se a quantidade de partículas (base seca) empregada na extração, em porcentagem.

3.1.2.2 Teor de lignina de Klason

Aproximadamente 300 mg da amostra (base peso seco) de madeira livre de extrativo foram adicionadas em três tubos de ensaio, respectivamente, e em seguida adicionado 3ml de ácido sulfúrico (72%) em cada tubo sendo cada amostra homogeneizada por agitação contínua durante 1 minuto. Após este procedimento o conteúdo foi conservado por 1h entre 25 e 30°C, agitando sempre que necessário.

Em seguida as misturas foram transferidas cada uma para um balão de 250ml e diluída em solução de ácido sulfúrico mais 84 ml de água destilada, onde ficou em refluxo por 4h, e depois em repouso para sedimentação do resíduo.

Após o período de repouso, a solução foi pipetada e sendo seu resíduo lavado com 500ml de água destilada quente em um funil de placa sinterizada. Após a lavagem, os conjuntos funil/lignina foram secos em estufa a $103\pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante, sendo antes colocadas em um dessecador por 30 minutos e não havendo mais diferença entre as pesagens, obteve-se a massa de cada funil mais a lignina em balança analítica, com precisão de 0,0001g.

As porcentagens das amostras foram obtidas pela relação entre o peso seco do resíduo pelo peso da amostra inicial da madeira.

3.1.2.3 Teor de holocelulose

Foram adicionadas 2,5g de amostra de madeira livre de extrativos e totalmente seca, em 3 erlenmeyers, acrescentando-se a seguir 8ml de água destilada quente, 0,5ml de ácido acético e 1g de clorito de sódio. Os mesmos foram tampados e as misturas aquecidas em banho-maria a 70°C, e após 60 minutos, 0,5ml de ácido acético e 1g de clorito de sódio foram adicionados às amostras.

Até cerca de 6h foram adicionadas a cada 1h, sucessivamente, a mesma quantidade das substâncias sob agitação com um bastão até quando observou-se que as fibras estavam completamente separadas da lignina no processo de cloração. Após esse período, as amostras reacionais foram mantidas em repouso sem adição de qualquer reagente durante 24h.

Em seguida, as amostras foram filtradas e lavadas com água destilada sob vácuo até a cor amarela e odor de cloro desaparecer completamente e então os conjuntos funil/holocelulose foram secas em estufa a $103\pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante, sendo antes colocadas em um dessecador por 30 minutos e não havendo mais diferença entre as pesagens, obteve-se a massa de cada funil mais a holocelulose em balança analítica, com precisão de 0,0001 g.

As porcentagens das amostras foram obtidas pela relação entre o peso seco do resíduo pelo peso da amostra inicial da madeira.

3.1.2.4 Teor de α -celulose e hemicelulose

Amostras de 2g obtidas a partir da holocelulose seca foram colocadas respectivamente em três becker com 25ml de solução de NaOH a 17,5% e cobertos com vidro relógio e mantidos a temperatura aproximada de 20°C em banho-maria.

As amostras foram manipuladas com um bastão de vidro após 2 minutos, promovendo sua maceração e separação das partículas. Após 5 minutos foram adicionados mais 5ml de NaOH a 17,5% e misturas foram agitadas até que todo o material fosse dissolvido. A partir daí manteve-se a mistura reacional por 30 minutos em repouso.

Em seguida foram adicionados 33ml de água destilada a 20°C, e as mesmas foram agitadas e mantidas em repouso por 1h. Em seguida sob vácuo, as amostras reacionais foram filtradas e lavadas com 100ml de NaOH a 8,3% e em seguida com água destilada. No próprio filtro foi colocado mais 15ml de ácido acético a 10% a temperatura ambiente e aguardando 3 minutos foram lavadas com água destilada sob vácuo até a retirada de todo ácido acético, restando o resíduo celulósico. Esse resíduo foi levado a estufa a 103±2°C por 24h até peso constante, sendo antes das pesagens, colocado em um dessecador por 30 minutos. Não havendo mais diferença entre as pesagens, obteve-se a massa de cada funil mais a α -celulose em balança analítica, com precisão de 0,0001g.

As porcentagens das amostras foram obtidas pela relação entre o peso seco do resíduo pelo peso da amostra inicial da madeira.

Considerando que a alfa-celulose revela a quantidade de celulose e de hemicelulose contidas em uma amostra, em relação ao conteúdo de holocelulose, onde a α -celulose é a celulose não degradada, a beta-celulose é a degradada, e gama-celulose é, principalmente, hemicelulose. Dessa forma, o teor de hemicelulose é obtido pela diferença entre a holocelulose e a α -celulose.

3.1.2.5 pH e capacidade tampão da madeira

O pH e a capacidade tampão foram determinados a partir de três amostras mediante solubilização de 5g de partículas (base seca) da madeira em 150ml de água destilada, sob refluxo (100°C) por 20 minutos e à temperatura ambiente (23°C) por 24h.

Foram pipetados em um becker, após calibração do pH-metro digital com soluções tampão 4 e 7, 50ml de extratos aquosos provenientes das partículas da madeira de *P. caribaea* mantidas sob agitação por 5 minutos. O pH inicial foi obtido e, posteriormente, os extratos foram titulados com solução de NaOH 0,001N até pH 7 para a determinação da capacidade tampão ácida em mmol/l, posteriormente transformados em mmol NaOH/5g.

3.2 Análise das Propriedades Químicas do Lignosulfonato

3.2.1. Análise química elementar do lignosulfonato

Foram utilizadas três amostras do lignosulfonato que passaram por processo de maceração e misturadas a 45% em água destilada. Após 24h em repouso para sua total diluição, foram encaminhadas ao Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Solos da UFRRJ.

Os seguintes elementos foram analisados através do equipamento Spectra AA Varian 55B, Atômico Absorption Spectrometer: Cu, Ni, Fe, Cd, Pb, Ca, Mg, Na, K e P.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho (IV) do lignosulfonato

Os espectros no IV foram obtidos no espectrofotômetro Varian 640 IR FT- IR spectrometer, no Laboratório de Química da Madeira da UFRRJ.

Foi realizada análise de IV em três amostras de lignosulfonato puro em condição sólida, obtidos através do modo de transmissão e atribuições, objetivando a caracterização dos espectros para determinar a composição química do material.

Foram utilizados 2mg de amostra de lignosulfonato na forma de pó, com uma textura bem fina, semelhante a granulometria de um talco, e 100mg de brometo de potássio (KBr). Posteriormente, a mistura foi prensada formando uma pastilha que foi analisada no espectrofotômetro.

As frequências das absorções foram medidas em centímetros recíprocos (cm^{-1}) com varreduras de 4000 a 300cm^{-1} .

3.2.3 Ressonância magnética nuclear do lignosulfonato

Os espectros dos extratos foram obtidos em um espectrômetro VARIAN Mercury plus (400MHz para ^1H) ampliado na faixa de 100 a 160ppm. Os deslocamentos químicos (ppm) foram referenciados no RMN^{13}C no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear em Solução, da Central de Ressonância Magnética (CeRM), do Departamento de Química (DEQUIM) da UFRRJ.

Após sua maceração e diluição do lignosulfonato em água destilada a 45%, foram realizadas triplicatas de quatro amostras de lignosulfonato puro e modificado com diferentes catalisadores. Após 24h, as amostras foram liofilizadas e encaminhadas à CeRM. Para preparo das amostras momentos antes das análises foi utilizado o dimetilsulfóxido ou sulfóxido de dimetilo ($\text{CH}_3)_2\text{SO}$, conhecido como DMSO, solvente aprótico e polar.

O uso da RMN permitiu parte da verificação estrutural do lignosulfonato puro e associado aos catalisadores testados, assim como as técnicas espectroscópicas avançadas na composição estrutural das substâncias orgânicas. A técnica forneceu valores de correlação dos deslocamentos químicos dos carbonos e respectivos hidrogênios das substâncias.

3.3 Caracterização dos Adesivos

Os adesivos utilizados neste trabalho foram originários de doação de empresas. A ureia-formaldeído (UF) registrada comercialmente como Cascamite MDP 102 na forma líquida foi doada pela Momentive. E o lignosulfonato (LS), em forma de pó, pela empresa Melbar.

3.3.1 Preparação dos adesivos

A ureia-formaldeído já na forma líquida teve seus parâmetros avaliados de acordo com os procedimentos a seguir. Já o lignosulfonato em pó, foi diluído em água destilada na proporção de 45:55%.

Para compor os diferentes tratamentos em cada fase do experimento, a mesma proporção de diluição do lignosulfonato foi repetida. Os tratamentos iniciais foram compostos pela seguinte proporção adesiva de ureia-formaldeído (UF): lignosulfonato (LS): 100% UF; 80:20; 60:40; 40:60; 20:80; 100% LS.

3.3.2 pH do adesivo

Para a ureia-formaldeído o pH foi determinado diretamente em três amostras de cada tratamento descrito anteriormente com auxílio de um pHmetro digital calibrado em solução tampão 4 e 7 com leitura registrada após de 4 minutos de contato do eletrodo com a solução.

3.3.3 Tempo de formação do gel

Para a ureia-formaldeído uma quantidade de 10g da solução foi adicionada em três tubos de ensaio, respectivamente, e em seguida foi adicionado uma solução de 2% de sulfato de amônia a 24% (catalisador) com base no teor de sólidos contidos no adesivo. A mistura foi homogeneizada com bastão de vidro em banho-maria à temperatura de 90°C até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura alcance a fase gel expressou o tempo de formação de gel.

Para o lignosulfonato, o mesmo procedimento foi realizado após sua diluição, e nas composições adesivas com a ureia-formaldeído, de acordo com cada composição estabelecida por tratamento.

Para o lignosulfonato puro (100% LS) o catalisador utilizado foi o formaldeído a 37% na proporção de 20% sobre o teor de sólidos contidos na solução de lignosulfonato. Para a ureia-formaldeído pura (100% UF) e em composição com o lignosulfonato nos demais tratamentos, foi utilizado 2% de sulfato de amônia a 24%.

Já para os tratamentos produzidos com lignosulfonato modificados com ácido X, o mesmo procedimento foi realizado.

3.3.4 Viscosidade

A viscosidade está relacionada com teor de sólidos, peso molecular, temperatura ambiente e tempo de armazenamento da resina. O procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D-1200 (1994).

Para a ureia-formaldeído, lignosulfonato diluído em água destilada a 45%, e as diferentes composições de tratamentos, a viscosidade foi determinada utilizando-se copo Ford nº 4, sendo adicionado aproximadamente 130ml do adesivo no copo e o tempo necessário para o escoamento da solução pelo copo foi registrado.

O valor da viscosidade foi obtido de acordo com a equação 1.

$$V = (3,82 \times t - 17,28) \times d \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

V= viscosidade dinâmica, expressa em mPa.s;

t = tempo de escoamento, em segundos; e

d= densidade do adesivo, em g/cm³.

3.3.5 Teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado de acordo com BRITO (1995). Foram realizadas três amostras para cada tratamento, utilizando 5g para cada amostra.

Para cada tratamento, 5g do adesivo foram colocados em cadinhos de peso conhecidos que foram levados posteriormente à estufa aquecida a 103± 2°C por 24h.

O teor de sólidos foi calculado através da equação 2:

$$TS = (PS/PU) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

TS= teor de sólidos, expresso em %;

PS = peso seco, em g; e

PU= peso inicial, em g.

3.4 Fabricação de Painéis Aglomerados com UF e LS

Os painéis produzidos foram previamente classificados como de média densidade, assim, todo processo produtivo ocorreu visando obter a densidade final do painel dentro de tais limites e classificados pela NBR 14810-1 (2013) como P2, ou seja, painéis não estruturais para uso interno em condições secas.

O fluxo de operações de preparo da matéria-prima que originou o painel aglomerado do estudo é apresentado na Figura 8.

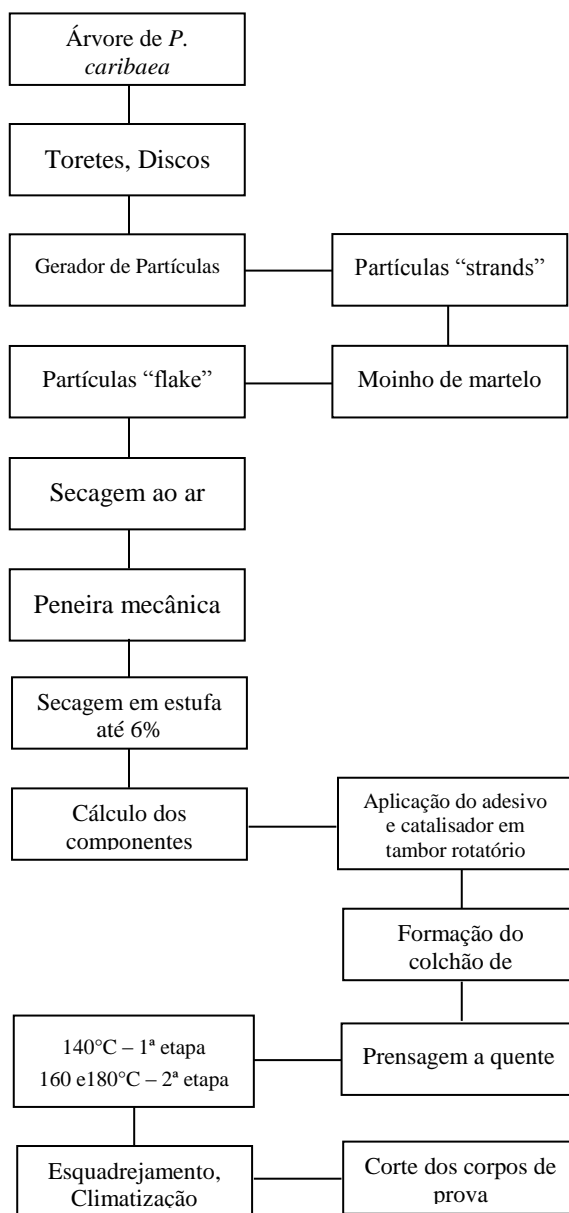


Figura 8. Fluxograma da produção dos painéis aglomerados

As árvores foram cortadas em toretes, sendo em seguida seccionados em discos de aproximadamente 5cm de espessura visando a geração das partículas.

O processamento dos discos se deu inicialmente em um gerador de partículas, onde originaram partículas tipo “strand”, cuja espessura é padronizada e em seguida estas foram levadas ao moinho de martelo que gerou partículas tipo “flake”.

As partículas foram secas ao ar, onde atingiram um teor de umidade aproximado de 13%. Em seguida foram classificadas em um peneirador mecânico para retirada dos finos, sendo selecionadas para confecção dos painéis, as partículas que transpassaram pela peneira de 4,1mm e ficaram retidas na peneira de 0,49mm.

Depois de peneiradas, as partículas passaram por novo processo de secagem em estufa com circulação de ar até atingirem a umidade média de 6%. O cálculo da quantidade de material particulado necessário para produção dos painéis foi realizado considerando este teor de umidade.

Após o cálculo dos componentes para produção dos painéis em cada tratamento, as partículas foram acondicionadas em um tambor rotatório para aplicação do adesivo misturado ao catalisador, sendo sua aplicação por aspersão, com o auxílio de uma pistola pneumática buscando-se uma distribuição uniforme do adesivo sobre as superfícies de todas as partículas.

Em seguida foi realizada manualmente a formação do colchão de partículas, utilizando-se uma caixa formadora de partículas de madeira com dimensões de 40 x 40 x 20cm. Assim, foi realizada uma pré-prensagem manual para redução do volume e evitar a perda de partículas na borda do colchão no momento do transporte para a prensa hidráulica, com separadores com espessura de 1,27cm, composta por pratos planos e horizontais com aquecimento elétrico.

Após a produção, os painéis foram esquadrejados nas dimensões de 30 x 30cm e acondicionados em sala de climatização com umidade relativa de 65±5% e temperatura de 20±3°C, até atingirem a umidade de equilíbrio, seguindo para a retirada dos corpos-de-prova.

3.4.1 Delineamento Experimental

A produção dos painéis foi realizada inicialmente em duas fases:

1) Primeira Fase

Tabela 2. Composição dos tratamentos com variações adesivas nos painéis

Tratamento	Composição do Adesivo (%)		Tempo de Prensagem (min)	T (°C)
	Ureia-formaldeído (UF)	Lignosulfonato (LS)		
1	100	0	10	140
2	80	20		
3	60	40		
4	40	60		
5	20	80		
6	0	100		

T = Temperatura de prensagem em °C

De acordo com a Tabela 2, o delineamento foi inteiramente casualizado, com seis tratamentos e três repetições, totalizando 18 painéis.

Considerando o desempenho dos resultados da primeira fase, ou seja, atendimento à norma (Anexo 1) das propriedades mecânicas dos painéis, foram previstos três tratamentos para a segunda fase, sendo considerados aqueles com menor desempenho, que são apresentados no delineamento seguinte.

- **Segunda Fase**

Tabela 3. Composição dos tratamentos para variações de adesivo, tempo de prensagem e temperatura

Tratamento	Composição do Adesivo (%)		Tempo de prensagem (min)	T (°C)
	Ureia-formaldeído (UF)	Lignosulfonato (LS)		
1	40	60	10	160
2	20	80		
3	0	100		
4	40	60	7	160
5	20	80		
6	0	100		
7	40	60	10	180
8	20	80		
9	0	100		
10	40	60	7	180
11	20	80		
12	0	100		

T = Temperatura de prensagem em °C

De acordo com a Tabela 3, o delineamento seria inteiramente casualizado com arranjo fatorial 3 x 2 x 2, ou seja, 3 composições de adesivos, 2 tempos de prensagem e 2 temperaturas de prensagem, com três repetições em cada tratamento, totalizando 36 painéis.

Procurou-se aproximar os valores de tempo de prensagem e temperatura àqueles utilizados na indústria de painéis, onde se espera promover o menor tempo possível de prensagem e maior temperatura para consolidação dos painéis esperando-se maior dinâmica do processo produtivo.

Durante o processo de produção dos painéis, entretanto, não foi possível aplicar o delineamento previsto anteriormente com arranjo fatorial, considerando o tempo de prensagem, pois, os painéis produzidos em 7 minutos em todas as temperaturas, não foram consolidados, o que gerou a perda dos tratamentos. Ver Figuras 9a e 9b.



Figuras 9a e 9b. Painéis não consolidados após serem produzidos com UF e LS, na proporção 40:60, com tempo de 7 minutos

Desta forma, o seguinte delineamento foi aplicado de acordo com a Tabela 4 abaixo:

Tabela 4. Composição dos tratamentos para variações de adesivo, tempo de prensagem e temperatura

Tratamento	Composição do Adesivo (%)		Tempo de prensagem (min)	T (°C)
	Ureia-formaldeído (UF)	Lignosulfonato (LS)		
1	40	60	10	160
2	20	80		
3	0	100		
4	40	60	10	180
5	20	80		
6	0	100		

T = Temperatura de prensagem em °C

De acordo com a Tabela 4, o delineamento foi inteiramente casualizado, com seis tratamentos e três repetições, totalizando 18 painéis.

Os seguintes parâmetros foram considerados para produção dos painéis nas duas etapas:

- Dimensões dos painéis: 40 x 40 x 1,27cm
- Densidade nominal dos painéis: 0,70g/cm³;
- Pressão da prensagem: 3,92 Mpa;
- Tempo de fechamento da prensa: 45s;
- Umidade das partículas: 6%;
- Teor de adesivo (% base peso seco): 10%;
- Tempo de prensagem: 10 (primeira etapa); e 10 (segunda etapa);
- Temperatura de prensagem: 140°C (primeira etapa); 160 e 180°C (segunda etapa);
- Catalisador: Para UF e suas modificações com LS: solução de sulfato de amônia (NH₄)₂SO₄ a 24% na proporção de 2% sobre a massa total de sólidos. Para LS puro: 20% de solução de formaldeído a 37% com base no teor de adesivo sólido.

3.4.2 Ensaios Tecnológicos dos Painéis Aglomerados

A obtenção dos corpos de prova nos painéis produzidos e os ensaios físicos e mecânicos foram realizados de acordo com as normas específicas, adaptadas quando necessário e/ou metodologias indicadas em literatura.

A Figura 10 ilustra a posição do corte dos corpos de prova para cada ensaio de acordo com as normas vigentes e adaptadas para o tamanho real dos painéis produzidos em laboratório e ainda, perdas produzidas pela serra durante o corte dos corpos de prova.

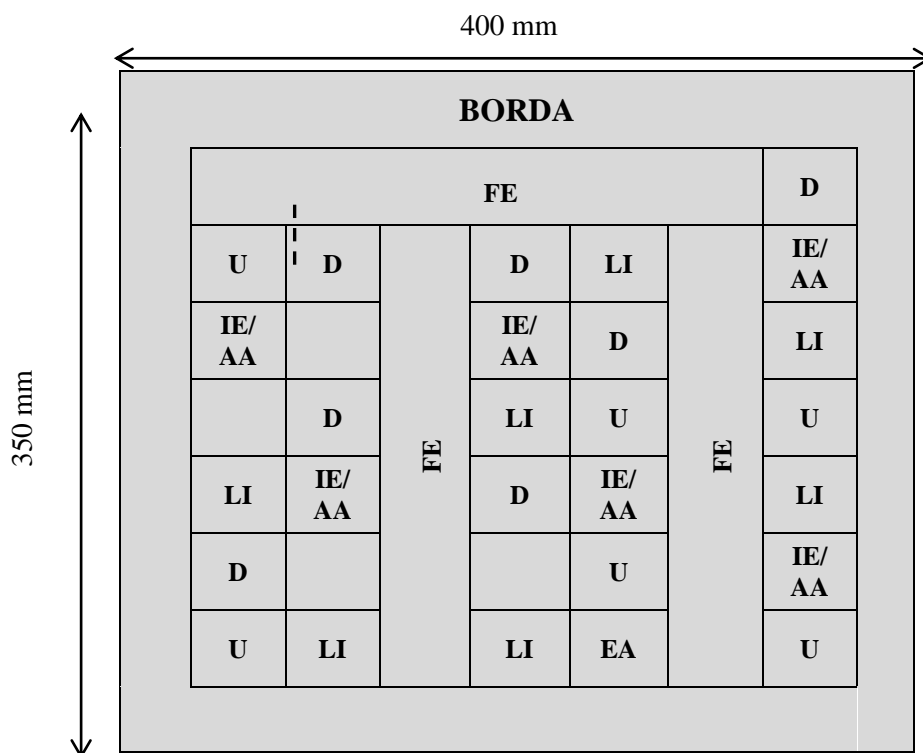


Figura 10. Disposição dos corpos de prova no painel aglomerado para os ensaios físicos e mecânicos

Onde:

FE – flexão estática (300x50 mm);

LI – ligação interna (50x50 mm);

D – densidade do painel (50x50 mm);

U – umidade do painel (50x50 mm);

IE/AA – inchamento em espessura e absorção de água após 2 e 24h (50x50 mm).

3.4.2.1 Ensaios físicos

Os ensaios físicos realizados nos painéis foram:

a) Densidade do painel - NBR 14810 (ABNT, 2013);

b) Umidade de equilíbrio - NBR 14810 (ABNT, 2013);

c) Transferência de calor: Durante o processo de prensagem dos painéis, visando avaliar o ciclo de prensagem em função do tempo e temperatura, foram previamente selecionados ao acaso, tratamentos, que passaram por um controle de temperatura, por meio de termopar tipo J

posicionados nas faces inferior, superior e miolo do painel. A leitura e gravação dos dados foram realizadas a partir de um módulo de aquisição de sinais, da marca Fieldlogger dotado de um “software”, o qual foi acoplado ao computador onde ocorreram os comandos e entrada de parâmetros necessários para obtenção dos dados;

d) Inchamento em espessura (IE) após 24h - NBR 14810 (ABNT, 2013) e Absorção de água (AA) após 24 h.

3.4.2.2 Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos serão realizados em uma máquina universal de ensaios com aquisição de dados automatizada. São eles, de acordo com a NBR 14810 (ABNT, 2013):

a) Resistência à flexão estática (Módulo de Ruptura - MOR e Módulo de Elasticidade - MOE);

b) Ligação interna – LI (Resistência à tração perpendicular ao plano dos painéis).

3.5 Fabricação de Painéis Aglomerados com Lignosulfonato e Ácido X

“Em processo de patente”

3.5.1 Delineamento experimental

“Em processo de patente”

3.5.2 Ensaio Tecnológicos dos Painéis Aglomerados

“Em processo de patente”

3.6 Análise dos Dados

Os dados provenientes das análises químicas da madeira e das análises dos adesivos foram dispostos em planilha e analisados por meio estatística descritiva, com média, coeficiente de variação e desvio padrão, já que se tratou de um conjunto em triplicatas do mesmo universo amostral, sendo apresentados em gráficos e tabelas para ilustração.

Os dados das análises tecnológicas físicas e mecânicas foram avaliados verificando-se a normalidade por meio de teste de distribuição normal, e em seguida foi aplicada a análise de variância e havendo diferenças significativas entre os tratamentos, o teste de Tukey foi aplicado, a fim de verificar as diferenças entre as médias.

A densidade dos painéis foi verificada previamente pela análise de probabilidade W de Shapiro-Wilk para verificar sua normalidade e valor de significância em relação a possíveis influências sobre os resultados físico-mecânicos.

O programa utilizado foi o Sisvar de domínio da Universidade Federal de Lavras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades da Madeira

A seguir serão abordados os resultados das principais propriedades físicas e químicas da madeira realizadas durante esta pesquisa.

4.1.2 Densidade básica e aparente da madeira

A Tabela 6 apresenta os valores médios de densidade básica e densidade aparente da madeira de *P. caribaea*.

Tabela 6. Médias da densidade básica e aparente da madeira de *P. caribaea* com 27 anos

Densidade Básica	Densidade Aparente
g/cm^3	
0,54	0,60
CV = 0,002	CV = 0,002
(0,049)	(0,048)

CV= Coeficiente de Variação. Valor entre parênteses refere -se ao Desvio Padrão

A densidade básica média para madeira de *P. caribaea* foi de $0,54\text{g/cm}^3$ e a densidade aparente foi de $0,60\text{g/cm}^3$. Em geral, as espécies de madeira empregadas nas indústrias de chapas aglomeradas apresentam uma densidade variando de $0,40$ a $0,60\text{g/cm}^3$.

Hein (2008) afirma que as variações na densidade da madeira são o resultado das diferenças anatômicas nas fibras, vasos, canais resiníferos, raios e por suas dimensões, especialmente a espessura das paredes celulares.

As madeiras de coníferas tendem a apresentar densidade classificada de baixa a média em relação à maioria das folhosas e neste sentido, as densidades apresentadas são consideradas médias, ideais de certa maneira, para geração de produtos aglomerados.

O comportamento da densidade média básica na posição base-topo das árvores de *P. caribaea* é apresentado na Figura 11.

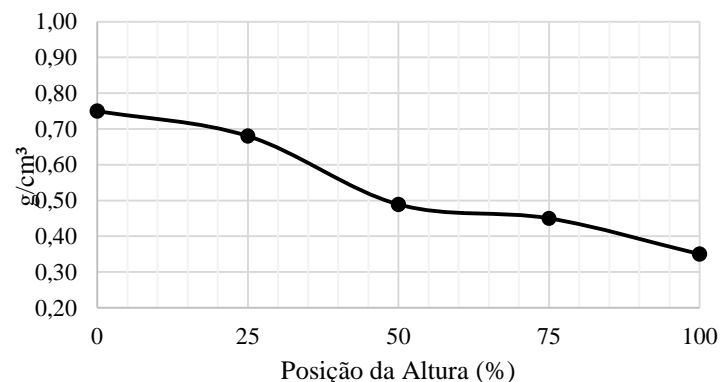


Figura 11. Variação da densidade básica média da madeira na posição base-altura das árvores de *P. caribaea*

De acordo com Mendes et al. (2004), em geral, os padrões de variação longitudinal, ou seja, posição base-altura podem sofrer diferentes tendências. Dentre elas, a densidade decresce uniformemente com a altura; decresce até certo ponto e cresce deste até o topo da árvore; e ainda, pode haver leve decréscimo na parte superior não obedecendo a um padrão uniforme de variação. Para os autores, em relação ao gênero *Pinus* o comportamento do primeiro padrão é o mais comum.

Os valores obtidos neste trabalho são próximos àqueles encontrados por Mendes et al. (2004) para *P. oocarpa* e a variação da densidade básica ao longo do caule obedeceu o mesmo padrão decrescente da base para o topo.

Vale et al. (2009) avaliando a massa específica básica da madeira de *P. caribaea* var. *hondurensis* com aproximadamente 13 anos cultivado em cerrado, obtiveram valores de massa específica na base das árvores de 0,61g/cm³.

Teodoro (2008) produzindo painéis a partir de madeira de *P. caribaea* var. *caribaea* de cultivo aos 15 anos encontrou a massa específica básica média de 0,44g/cm³, considerando ideal para fabricação de partículas para manufatura dos painéis.

Potulski (2010) avaliando densidade básica e aparente da madeira juvenil de *P. maximinoi* H. E. Moore e *P. taeda* L., valores médios de densidade básica e aparente para a espécie *P. taeda* de 0,42 e 0,50 g/cm³, respectivamente, e para espécie *P. maximinoi* de 0,40 e 0,47 g/cm³.

4.1.3 Caracterização química da madeira

A Tabela 7 apresenta os valores médios dos teores de extrativos totais, lignina de Klason, holocelulose, α -celulose e hemicelulose, com os respectivos desvios padrão para a madeira de *P. caribaea*.

Tabela 7. Médias dos teores de extrativos totais, lignina de Klason, holocelulose, α -celulose e hemicelulose da madeira de *P. caribaea* com 27 anos

Extrativos Totais	Lignina de Klason	Holocelulose	α -Celulose	Hemicelulose
(%)				
1,84	22,82	63,17	36,47	26,70
CV = 0,001	CV = 0,167	CV = 0,082	CV = 0,462	CV = 0,207
(0,040)	(0,500)	(0,351)	(0,462)	(0,557)

CV= Coeficiente de Variação. Valor entre parênteses refere -se ao Desvio Padrão

Os valores médios encontrados na análise da composição química da madeira mostram características típicas da madeira de pinus, revelando também o baixo teor de extrativos na madeira, sendo positivo do ponto de vista de colagem, uma vez que os extrativos podem comprometer o processo de colagem de aglomerados.

Braz et al. (2014) citam que as propriedades químicas da madeira podem variar em função da região de plantio, da idade, da taxa de crescimento e da presença de madeira juvenil, com isso, as variações da qualidade da madeira ocorrem em consequência da sua estrutura anatômica, composição química e propriedades físicas.

A Tabela 8 apresenta os resultados médios de pH e capacidade tampão da madeira e os respectivos desvios padrão de *P. caribaea*.

Tabela 8. Médias do pH e capacidade tampão ácida da madeira de *P. caribaea* com 27 anos

pH	Capacidade Tampão
	mmolNaOH
4,91	1,72
CV = 0,001	CV = 0,017
(0,045)	(0,161)

CV= Coeficiente de Variação. Valor entre parênteses refere -se ao Desvio Padrão

O valor pH encontrado demonstra um caráter ácido da madeira de *Pinus caribaea*. Ferreira (2010) avaliando a madeira de *P. taeda* para produção de painéis, encontrou o valor médio para pH de 4,67.

Diferentemente do valor encontrado nesse trabalho, Gonçalves & Lelis (2012) trabalhando com *A. mangium*, encontram valores de pH e tamponamento variando de 5,45 a 5,90; e 0,05 a 0,104mmolNaOH, respectivamente.

Boa et al. (2014) avaliando a resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia-formaldeído, encontraram valores médios de pH variando de 4,11 a 4,20.

Campos & Lahr (2007) encontraram valores para o pH abaixo de 5,00, afirmando que o pH está na faixa esperada para a maioria das espécies e também que as variações de pH e a capacidade tampão afetam diretamente a cura e a solidificação do adesivo, uma vez que estes processos ocorrem somente em faixas relativamente estreitas de pH.

4.2 Caracterização dos Adesivos

As características dos adesivos ureia-formaldeído, lignosulfonato e misturas entre eles com os respectivos catalisadores são apresentados nos próximos itens.

4.2.1 Caracterização de ureia-formaldeído e lignosulfonato

4.2.1.1 pH dos adesivos

Os valores de pH para as composições de adesivos utilizados na produção dos painéis aglomerados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. pH médio da composição dos adesivos e do lignosulfonato com ácido X

Tratamento	Composição do Adesivo (%)		pH
	UF	LS	
1	100	0	8,31
2	80	20	5,31
3	60	40	4,19
4	40	60	3,59
5	20	80	3,31
6	0	100	3,00
LS + ácido X	0	100	2,80

Os lignosulfonatos apresentam valores de pH bastante ácidos. Já o adesivo ureia-formaldeído apresentou valor médio de 8,31, sendo que os valores foram diminuindo à medida que os mesmos foram modificados com maiores percentagens de lignosulfonatos.

O pH é uma variável importante, pois regula o processo de endurecimento de um adesivo durante a prensagem. A adição de ácido X ao lignosulfonato acarretou em maior redução do valor pH (2,80).

4.2.1.2 Tempo de formação de gel

Os valores de tempo de formação de gel para as composições de adesivos utilizados na produção dos painéis aglomerados são apresentados na Tabela 10.

O valor encontrado de tempo de gel para o adesivo ureia-formaldeído com 2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 24% está de acordo com os encontrados na literatura. Viera (2010) e Almeida (2010) encontraram valor médio de 2,06 minutos.

Vieira (2014) avaliando a adição de extratos tânicos sobre o adesivo ureia-formaldeído, encontrou para este último, o valor médio de 1,16 minutos para formação do tempo de gel.

Tabela 10. Tempo de formação de gel para diferentes composições de adesivos

Tratamento	Composição do Adesivo (%)		Catalisador/ Endurecedor	TG (Minutos)
	UF	LS		
1	100	0	Sem adição	ND
2	100	0	2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 24%	2,10
3	80	20	2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 24%	ND
4	60	40	2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 24%	ND
5	40	60	2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 24%	ND
6	20	80	2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 24%	ND
7	0	100	20% Formaldeído a 37%	ND
8	0	100	Ácido X	3,31

ND = não foi observada a formação de gel após 10 minutos, de acordo com a metodologia

Não foi possível a obtenção de tempo de gel para os adesivos ureia-formaldeído modificados com lignosulfonatos, evidenciando que os lignosulfonatos interferem na reatividade da mistura. Entretanto, a metodologia aplicada pode ter interferido, considerando a temperatura de exposição de 90°C para formação do tempo de gel. Talvez uma maior temperatura evidencie essa propriedade para o tipo de composição estudada neste trabalho.

Também o formaldeído não possibilitou a transformação do lignosulfonato em gel. Ao contrário, a adição de ácido X ao lignosulfonato possibilitou a obtenção de gel, em tempos usuais encontrados para os adesivos ureia-formaldeído. Assim, ficou evidenciado que a reatividade do lignosulfonato é aumentada consideravelmente com adição de ácido forte.

4.2.1.3 Viscosidade

Os valores médios de viscosidade para as diferentes composições adesivas são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Viscosidade para diferentes composições adesivas

Tratamento	Composição do Adesivo (%)		Viscosidade (mPa.s)
	UF	LS	
1	100	0	346,71
2	80	20	200,00
3	60	40	148,94
4	40	60	117,54
5	20	80	98,38
6	0	100	57,48

Os valores médios de viscosidade do adesivo ureia-formaldeído encontram-se dentro da faixa ideal para fabricação de aglomerados.

A substituição de parte do adesivo ureia-formaldeído por lignosulfonato favoreceu para diminuição dos valores de viscosidade, uma vez que os lignosulfonatos puros apresentaram valores bem baixos de viscosidade.

4.2.1.4 Teor de sólidos

Os valores médios para o teor de sólidos para as diferentes composições adesivas são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Teor de sólidos para diferentes composições adesivas

Tratamento	Composição do Adesivo (%)		TS (%)
	UF	LS	
1	100	0	67,30
2	80	20	62,19
3	60	40	56,60
4	40	60	48,94
5	20	80	47,92
6	0	100	42,08

O teor de sólidos do adesivo ureia-formaldeído foi de 67,30% e naturalmente, com a adição de lignosulfonato à ureia-formaldeído, os valores foram reduzindo.

4.2.1.5 Análise química elementar do lignosulfonato

A Tabela 13 apresenta os valores médios dos elementos químicos presentes no lignosulfonato sem modificação e diluído a 45%.

Tabela 13. Elementos químicos apresentados pelo lignosulfonato *in natura* e diluído a 45% em água destilada

Elementos Químicos (mg/L)									
Cu	Ni	Fe	Cd	Pb	Ca	Mg	Na	K	P
0,489	0,097	75,882	0,003	0,113	2.191,04	5.299,20	150,441	110,367	3,00
(0,022)	(0,012)	(2,714)	(0,0006)	(0,040)	(64,765)	(57,050)	(0,163)	(0,737)	(0,00)

Valor entre parênteses refere -se ao Desvio Padrão

A análise química elementar revelou grandes quantidades de Mg, Ca e Na, respectivamente no lignosulfonato, ficando evidenciado que trata-se de um lignosulfonato, de acordo com o catálogo técnico da Melbar (2000), à base de cálcio e magnésio.

O alto teor de Mg, Na e Ca, sugere alta afinidade com a água o que resultou em maior IE e AA, especialmente nas temperaturas de prensagem de 140 e 160°C.

Os cátions, de modo geral, têm afinidade com substâncias ou elementos de carga negativas, como as hidroxilas presentes nas paredes celulares da madeira.

Entretanto, apresenta também características semelhantes ao lignosulfonato de amônio, cuja extração não foi possível, porém de acordo com Bartholomew & Kirkhan (1960) é um cátion de importância e ocupa o complexo coloidal, apresentando uma dinâmica muito grande, e seu teor em determinado tempo depende muito das condições de umidade, temperatura, pH, entre outros.

O Mg com propriedade divalente, apresenta alta mobilidade e alta capacidade de agregação de moléculas em substratos, funcionando assim, como agente agregante, embora também reaja com as hidroxilas, entretanto podendo se ligar formando ligações iônicas.

O Ca e o Na também agrega substâncias quando fora de soluções aquosas e apresenta importância no complexo coloidal de substâncias, embora sem capacidade agregante devido à alta afinidade com a água, em função do seu alto raio iônico hidratado, tendendo a dispersar partículas coloidais.

Como agente aniônico, o K também apresentou valor relativamente alto na constituição do LS.

4.2.1.6 Espectroscopia de infravermelho do lignosulfonato

Os lignosulfonatos são polímeros complexos que contém diferentes grupos funcionais tais como grupos sulfônicos, metoxílicos, fenólicos, carboxílicos, cetônicos, entre outros. As propriedades funcionais destes dependem fortemente da natureza dos grupos funcionais que formam seu esqueleto.

Conforme a Figura 12, o LS segue um padrão comum, com um sinal largo 3600-3300 cm^{-1} correspondente aos grupos hidroxílicos de ácidos fenólicos e carboxílicos e vários sinais com intensidades variáveis na região de impressão digital (1900 a 800 cm^{-1}). Os principais sinais observados estão de acordo com os dados encontrados em outros trabalhos sobre lignina, lignina técnica e lignosulfonatos (BOERIU et al., 2004; RODRÍGUES-LUCENA et al., 2009; LIU, et al., 2009; HU et al., 2012; LEE, 2013).

O sinal de absorção da vibração de estiramento em 3350cm^{-1} , correspondentes aos grupos hidroxílicos, assim como os sinais em $1,605\text{cm}^{-1}$, $1,512\text{cm}^{-1}$ e 1424cm^{-1} foram atribuídos para vibrações de anéis aromáticos. Os sinais em 1455cm^{-1} e 1372cm^{-1} foram devidos às vibrações de dobramento de CH_2 , e o sinal de absorção em 1030cm^{-1} foi atribuído a grupos hidroximetílicos.

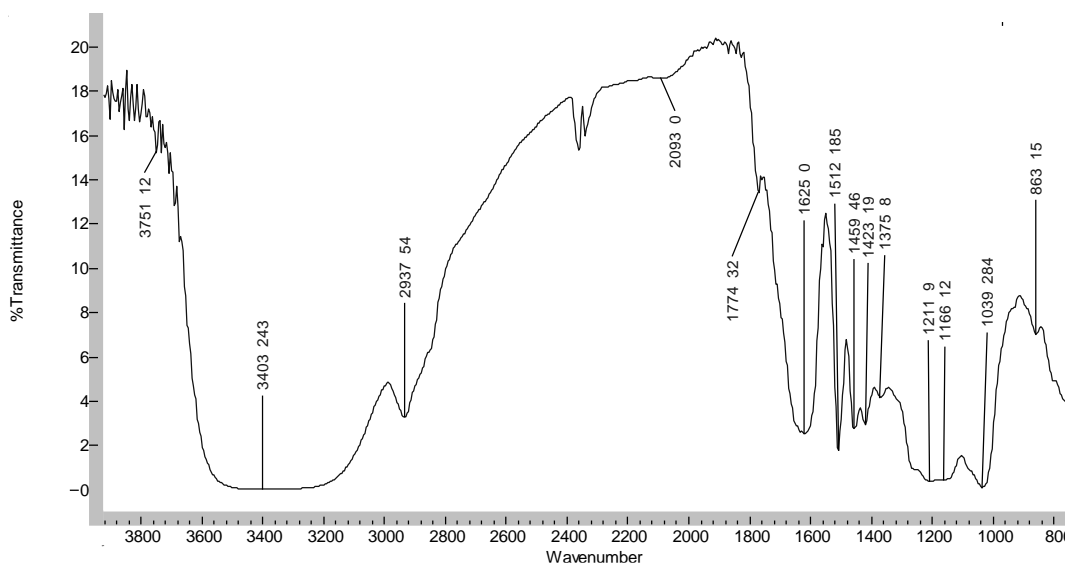


Figura 12. Espectro do lignosulfonato sem modificação, diluído a 45% em água destilada e liofilizadas posteriormente

Outros sinais característicos foram apresentados em 1774cm^{-1} que são correspondentes a estiramento de grupos acetoxi aromáticos, 1625cm^{-1} de estiramento grupos de carbonila de cetonas ou aldeídos não conjugados, 1212cm^{-1} de estiramento de C-C, C-O e C=O, 1167cm^{-1} de deformação de CH no plano. Os sinais para o grupo SO_3H são vistos em 1040cm^{-1} e a 863cm^{-1} .

Vieira (2014) avaliando a extração, reatividade e toxidez de extratos tânicos da casca de *P. oocarpa* e *P. caribaea* submeteu à espectroscopia amostras do adesivo ureia-formaldeído e os resultados mostraram que não há a presença de substâncias aromáticas na estrutura do adesivo e que ao se adicionar o tanino das duas espécies de pinus ao adesivo ureia-formaldeído, os espectros indicaram que houve modificações na região de $1518 - 1647\text{cm}^{-1}$, com o surgimento de sinais que caracterizam substâncias aromáticas, presentes nas duas espécies, evidenciando que houve reação ao se adicionar tanino à ureia-formaldeído.

4.2.1.7 Espectros de ressonância magnética nuclear

Normalmente os espectros de ligninas são extremamente complexos, embora as técnicas de aquisição tenham evoluído, assim como a frequência dos equipamentos. As ligninas, de modo geral, são insolúveis em solventes orgânicos neutros e desta forma são empregadas reações como a acetilação para facilitar a aquisição dos espectros, por exemplo, solubilizando com clorofórmio ((LIN & DENCE (1992), PU et al. (2013)).

Os resultados da Ressonância Magnética Nuclear de H^+ para o lignosulfonato e suas modificações com diferentes agentes catalisadores e endurecedores e são apresentados nas Figuras 14 a 17 e são discutidos com base na Tabela 14. Neste caso, o lignosulfonato não foi acetilado; por isso, os espectros foram registrados em DMSO.

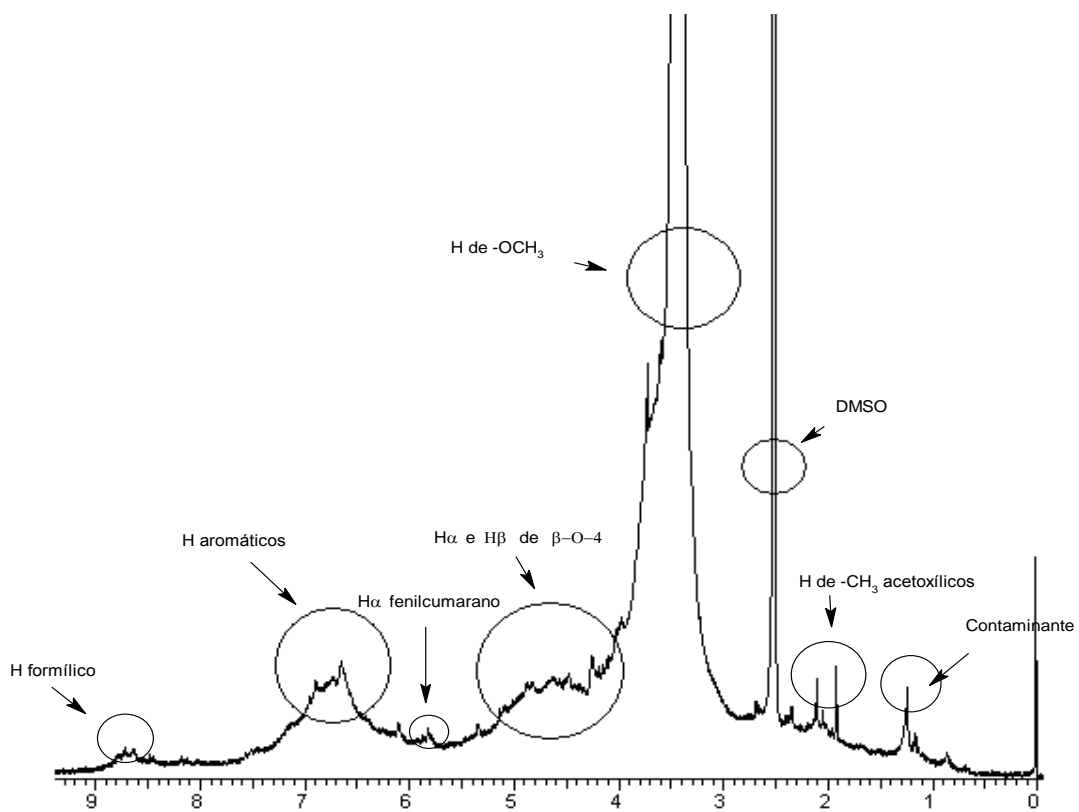


Figura 13. Espectro do lignosulfonato com os principais sinais em evidência

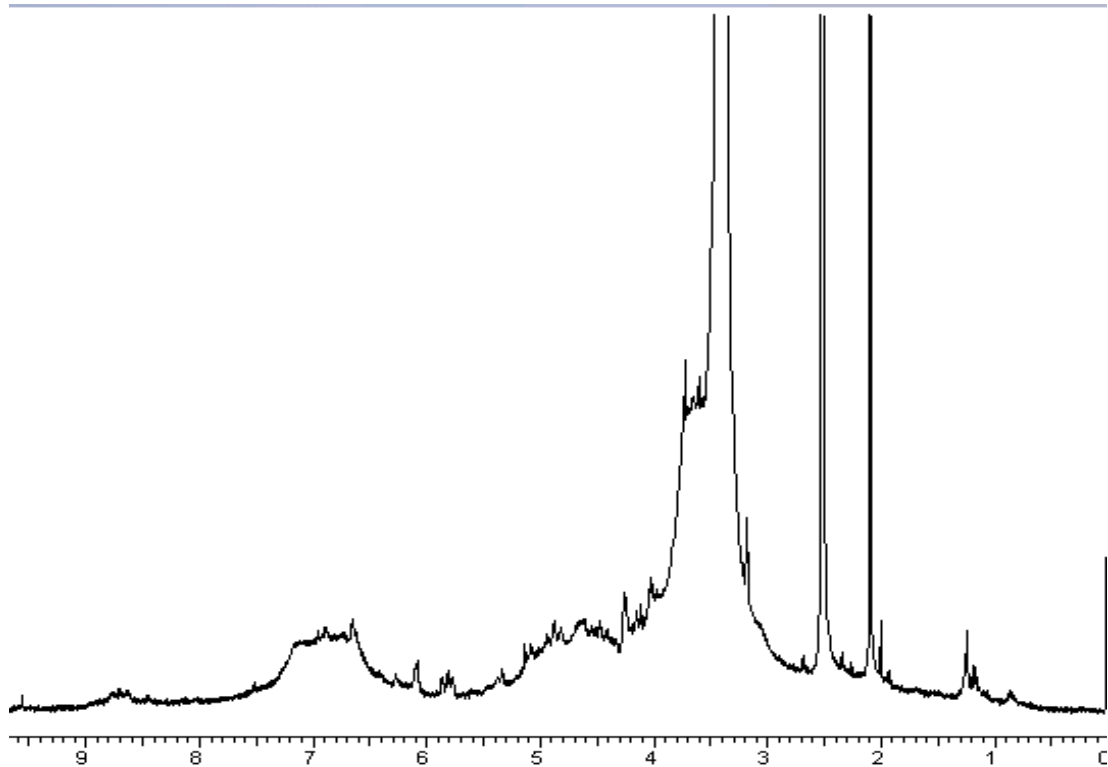


Figura 14. Espectro de lignosulfonato e ácido X com os principais sinais em evidência

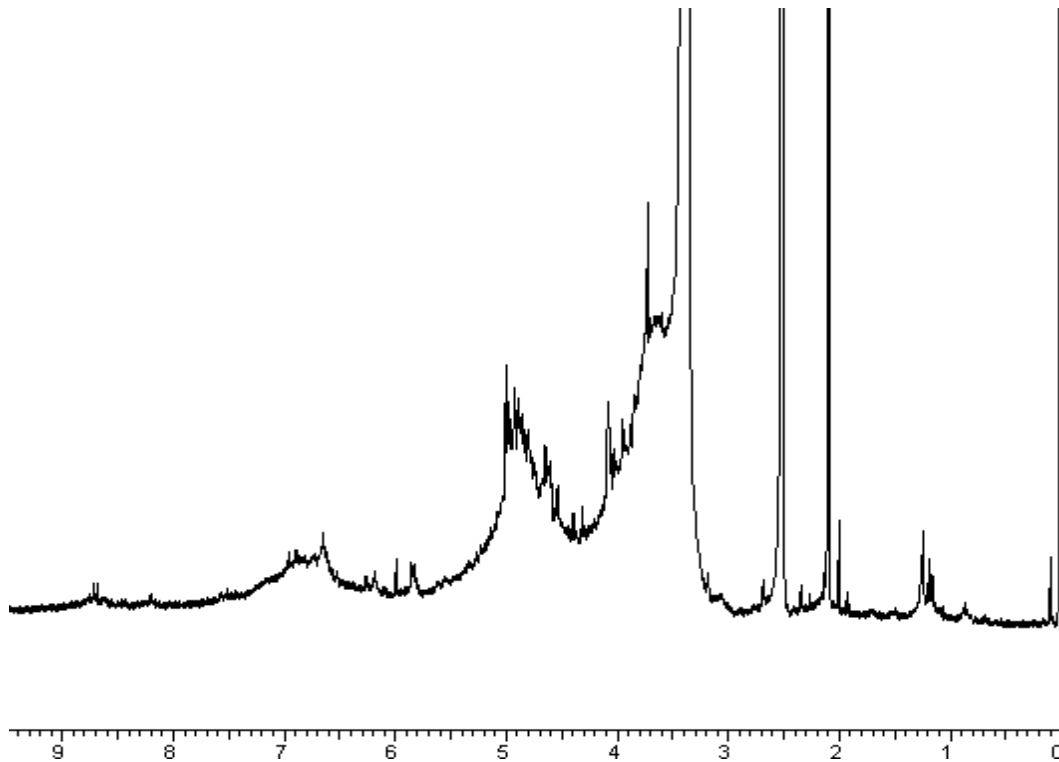


Figura 15. Espectro de 70% lignosulfonato e 30% de formaldeído com os principais sinais em evidência

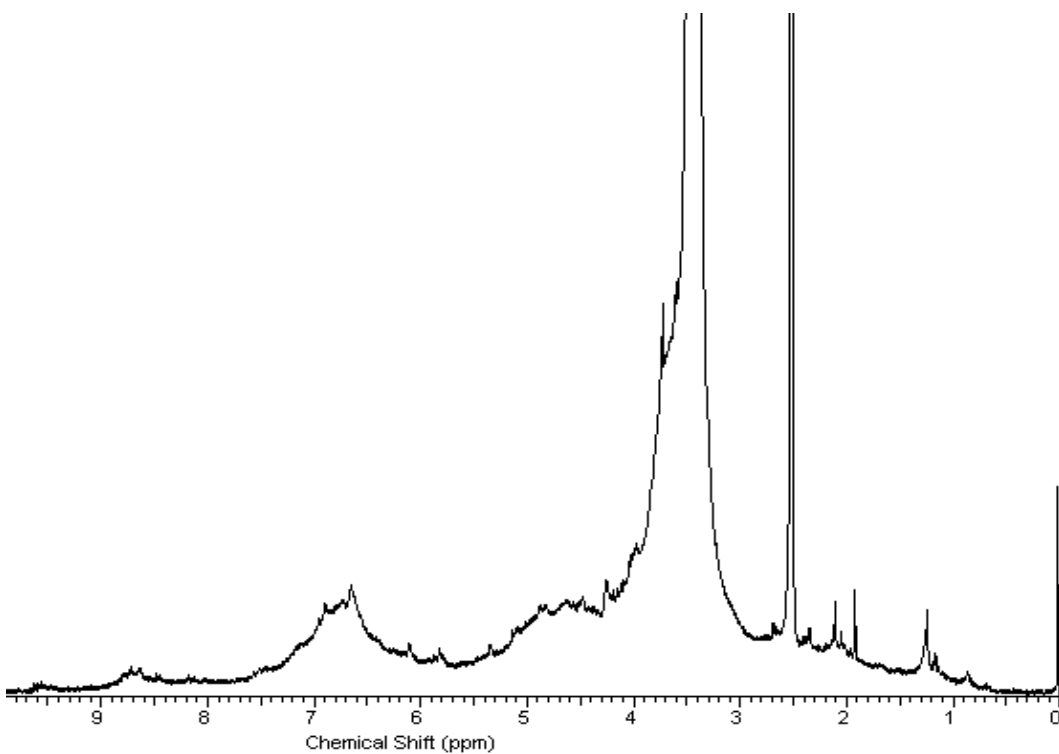


Figura 16. Espectro de 88% lignosulfonato e 2% sulfato de amônia com os principais sinais em evidência

Tabela 14. Atribuição dos sinais de RMN de H do lignosulfonato e de suas misturas

Deslocamento Químico	Atribuição
ppm	
0,50 - 1,50	Hidrocarboneto contaminante
1,90 - 2,50	Acetatos
2,62	Protons benzílicos da estrutura β - β
3,00 - 3,70	Protons de grupos metoxílicos
4,00 - 4,50	H γ de várias estruturas
4,40 - 5,10	H γ das estruturas β -O-4 e β -5
4,40 - 5,10	H β da estrutura β -O-4
4,40 - 5,10	H α das estruturas β - β e H β benzílico de estrutura α -O-4
5,80	H α de estrutura β -5
6,10	H α das estruturas β -O-4 e β -1
6,90 - 7,70	Protons Aromáticos (protons vinílicos)
6,90 - 7,70	Protons aromáticos de unidades benzaldeídicas
8,00 - 9,00	Protons formílicos

A interpretação dos espectros permitiu a confirmação de que o material é realmente um lignosulfonato, tendo sido observado as atribuições características de lignina.

A Figura 16 (88% de LS + 2% de sulfato de amônia) não evidenciou mudanças significativas no espectro.

Da mesma forma, não houve mudanças significativas nas misturas de lignosulfonato e ácido X, devendo-se ressaltar que em meio ácido pode haver repolimerização do material (Figura 14).

O espectro da Figura 15 (70% de LS + 30% de formaldeído) evidenciou aumento das intensidades dos sinais entre 4,30 - 5,20ppm e aumento de número de acetatos assim como contaminantes. Entre 8,00 - 9,00, há também indicativo de prótons formílicos.

A Figura 17 apresenta a estrutura dos principais grupos e ligações em função das alterações dos polímeros.

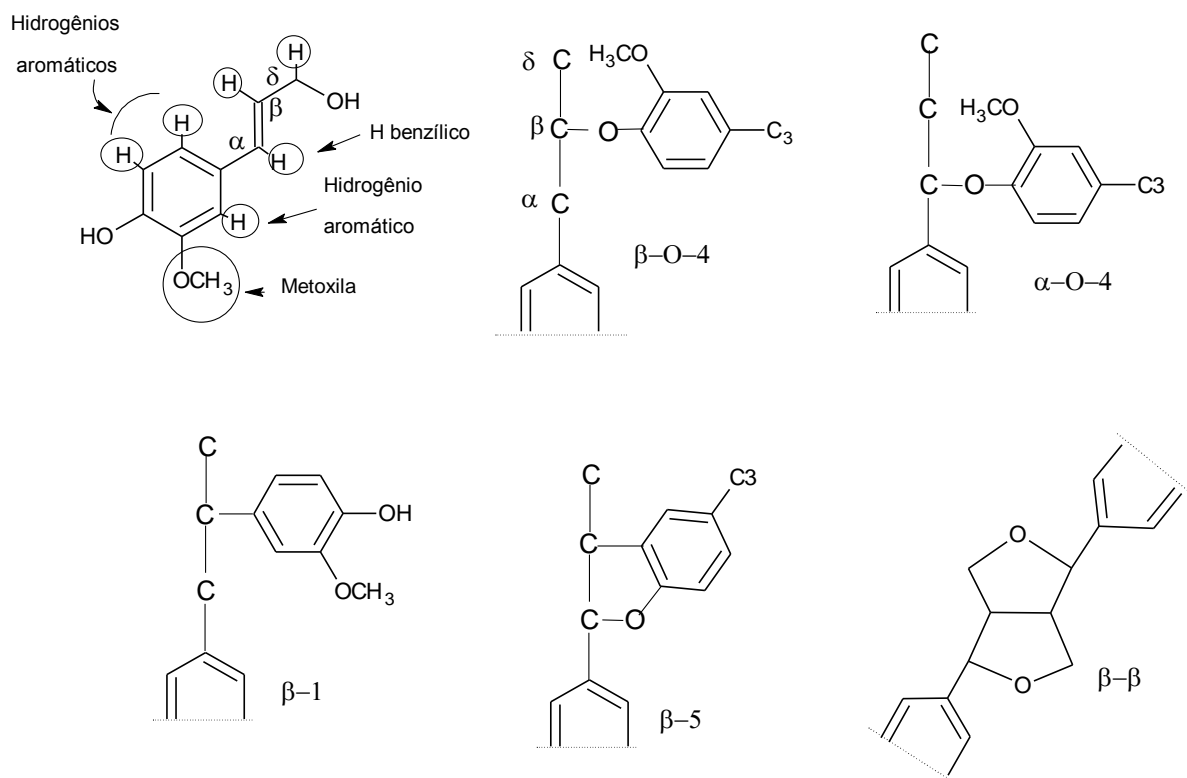


Figura 17. Estruturas e ligações ocorridas nos polímeros obtidos na RMN do liganosulfonato

4.3 Propriedades Tecnológicas dos Painéis na Primeira Fase

A fim de normatizar os valores das propriedades dos painéis são apresentados no Anexo 1a, os valores estabelecidos pela norma comercial CS 236-66 (1968) em ensaios físico-mecânicos para painéis classificados como tipo 1a produzidos à partir de madeira aglomerada com adesivo ureia-formaldeído, e ainda do tipo B, ou seja, de média densidade, entre 0,60 e 0,80g/cm³.

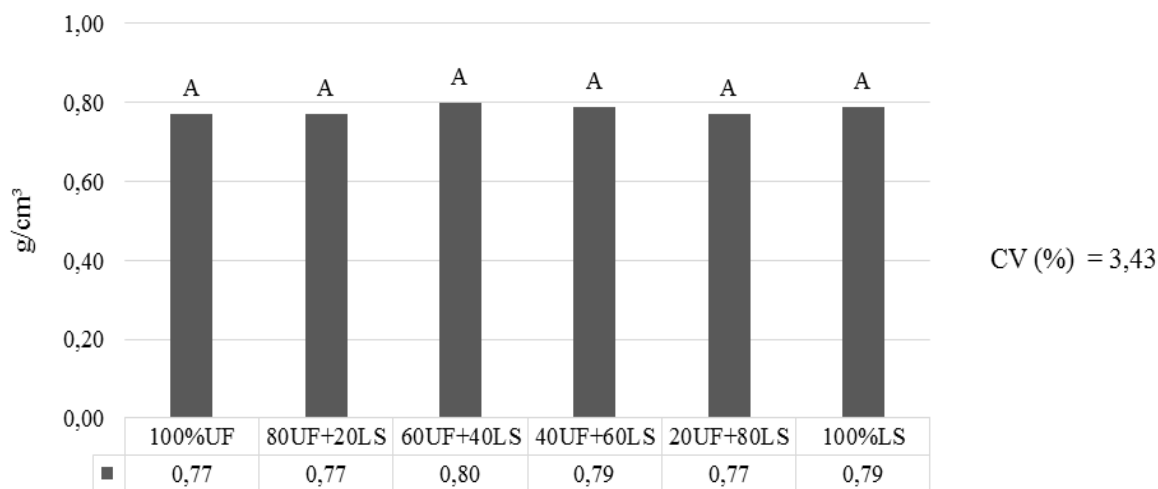
A norma ABNT NBR 14810 (2013) no Anexo 1b, os resultados mínimos e máximos requeridos para os painéis de média densidade classificados não estruturais para uso interno em condições secas, classificados como tipo P2, com faixa de espessura menor que 3cm.

4.3.1 Propriedades físicas dos painéis prensados a 140 °C

A seguir serão apresentados os resultados das propriedades físicas dos painéis produzidos na primeira etapa, prensados à 140°C, com as seguintes composições: 100% UF; 80UF:20LS; 60UF:40LS; 40UF:60LS; 20UF:80LS e 100% LS.

4.3.1.1 Densidade e umidade

Os valores médios de densidade aparente dos painéis produzidos com diferentes composições de adesivos e prensados a 140°C, são apresentados na Figura 18.



Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação

Figura 18. Densidade média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C

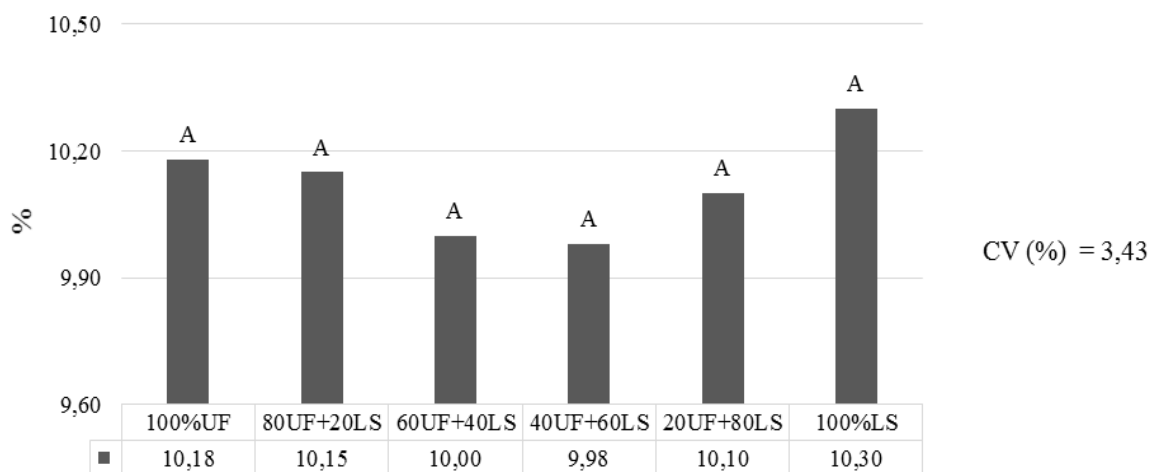
O valor mínimo e máximo obtido foi de 0,77 e 0,80g/cm³, onde não foi encontrada diferença significativa entre os tratamentos.

A média geral para todos os tratamentos foi de 0,78g/cm³, valor superior à densidade nominal previamente definida para produção de painéis de 0,70g/cm³. Para Ferreira (2010) a dificuldade no controle rigoroso dos parâmetros de produção dos painéis em laboratório, como na formação do colchão de partículas ou alterações devido o processo de prensagem a quente e climatização pode justificar tais diferenças.

Considerando a densidade dos painéis em relação à densidade aparente da espécie que gerou os painéis aglomerados que foi de 0,60g/cm³, obteve-se uma razão de compactação dos painéis médio de 1,3. O valor encontrado encontra-se no limite mínimo recomendado por Moslemi (1974) para fabricação de painéis com boa resistência mecânica (1,3 a 1,6).

Almeida (2010) produzindo painéis de *P. oocarpa* com adesivos à base de taninos obteve uma razão de compactação de 1,23. Já Gonçalves (2012) avaliando painéis de aglomerados produzidos com *A. mangium* e ureia-formaldeído, com razão de compactação preestabelecida variando de 1,39 a 2,00, observou no geral à medida que se densificou o painel houve melhoria das propriedades de inchamento em espessura e absorção de água, e ainda sobre as propriedades mecânicas dos painéis.

A Figura 19 apresenta os dados referentes ao teor de umidade dos painéis antes do processo de climatização.



Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação

Figura 19. Teor de umidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C

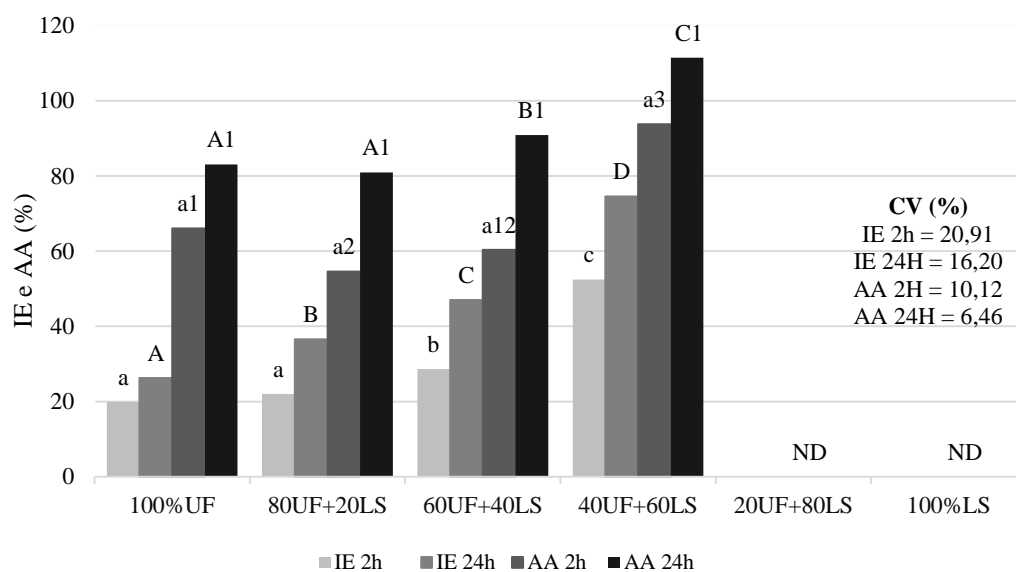
Observou-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos para o teor de umidade, variando de 9,98 a 10,30%, com média geral de 10,19%. Este valor é próximo ao encontrado por Cerquera (2010) utilizando adesivos fenol-formaldeído com substituição de até 30% de lignosulfonato (9,46%).

A umidade das partículas previamente estabelecida foi de 6%, com a adição dos outros componentes líquidos, e a prensagem a 140 °C, levou a este pequeno aumento do teor de umidade final.

Apesar de não haver diferenças significativas estatisticamente, pode-se verificar que os painéis produzidos com 100% de LS, apresentaram teor de umidade médio maior que os demais painéis.

4.3.1.2 Inchamento em espessura e Absorção de água

Os valores referentes ao IE e AA após 2 e 24h imersos em água para painéis produzidos com diferentes composições e prensados a 140 °C, são apresentados na Figura 20. Não foi possível determinar (ND) resultados para as composições 20UF+80LS e 100% LS.



Colunas seguidas de letras/números iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação.

Figura 20. IE e AA após 2 e 24 h de imersão em água dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C

Verificou-se que aqueles painéis produzidos com maiores teores de ureia-formaldeído produziram painéis com menor inchamento e absorção, seguindo uma sequência crescente à adição de LS, não sendo possível determinar essas propriedades para os painéis produzidos com 80 e 100% de lignosulfonato, pois os mesmos foram desintegrados antes de completarem 2 h, após imersão em água.

De acordo com a composição de 100% de ureia-formaldeído até aqueles produzidos com 60% de lignosulfonato, os valores médios para IE 2 h foram, respectivamente de 19,89%; 22,02%; 28,60% e 52,48%. Para IE 24 h foram obtidos valores médios de 26,26%; 36,59%; 47,03% e 74,53%, respectivamente.

Para AA 2 h, os valores médios encontrados foram de 66,08%; 54,61%; 60,39% e 93,76%. E para AA 24 h, 83,08%; 80,92%; 90,85% e 111,43%, respectivamente.

Quando comparados com os valores de IE 24 h, estabelecidos na norma comercial CS 236-66, apenas o primeiro tratamento sem adição de LS foi enquadrado, enquanto aquele produzido com 20 de LS ficou levemente acima do valor máximo. Já para a norma NBR 14810 todos os tratamentos ultrapassaram o valor máximo estabelecido, sendo apenas o primeiro tratamento, produzido com 100% de UF, ficando levemente acima, mas dentro da faixa preestabelecida.

Cerquera (2010) encontrou para painéis produzidos com *P. tecunumanii* e adesivo fenol-formaldeído e até 30% de substituição por lignosulfonato resultado de 15,10 mm de expansão em média.

A higroscopicidade do lignosulfonato, especificamente verificado pela sua composição química elementar, ou seja, com valores altos dos principais elementos de carga aniônica, pode ter promovido a alta afinidade com a água para a temperatura de utilizada, tendo como consequência o aumento de inchamento e absorção.

4.3.2 Ciclo de prensagem a 140°C

O comportamento médio de transferência de calor dos pratos da prensa para os painéis é apresentado na Figura 21.

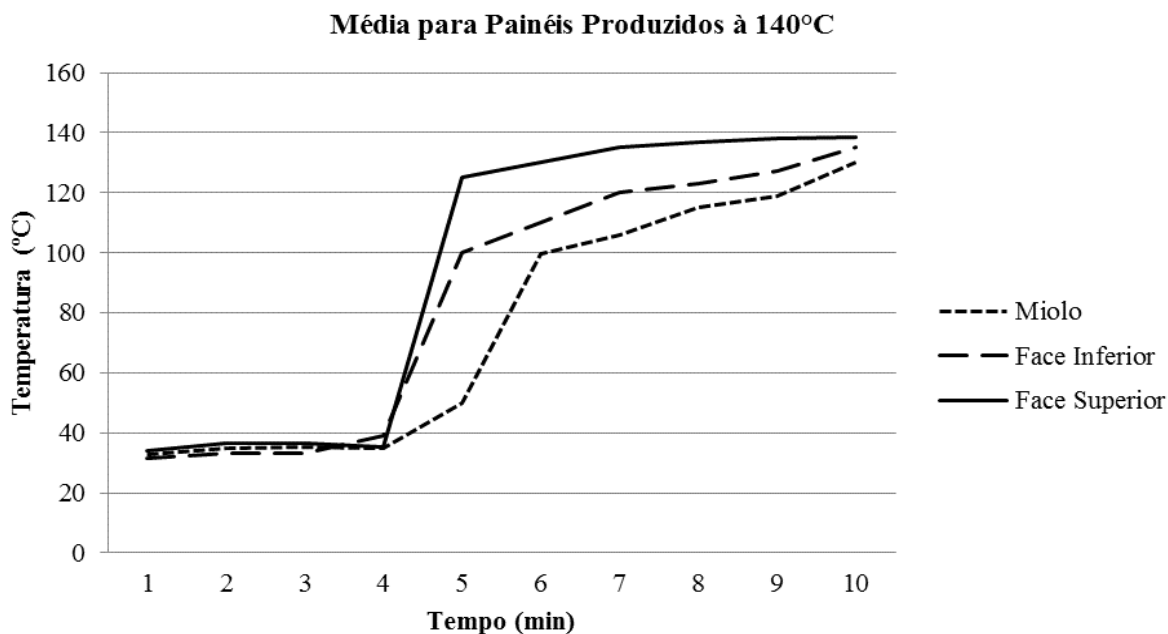


Figura 21. Comportamento médio de transferência de calor dos tratamentos durante a prensagem a 140°C nas faces superior, inferior e miolo dos aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas

Verifica-se que há diferença na temperatura dos pratos, onde o inferior apresenta menor temperatura, onde ambos deveriam estar com valores próximos desde o momento inicial da prensagem.

Até os 4 minutos não se observa elevação da temperatura significativa. De acordo com a figura, observa-se um aumento rápido da temperatura a partir dos 4 minutos até os 6 minutos em média, seguindo-se de um platô entre as temperaturas de 110 e 130°C. De acordo com Zombori (2001), esse comportamento deve-se ao calor latente estar vaporizando a água no miolo dos painéis, e a temperatura nas superfícies aumentam com o tempo de exposição por condução, ocorrendo a migração do calor em direção ao miolo dos mesmos.

Para Calegari et al. (2005), o aumento mais rápido da temperatura em determinado momento para determinado tipo de partícula pode estar relacionado à maior permeabilidade do colchão de partículas formados no processo, favorecendo a transferência de calor por convecção (vapor d'água).

A temperatura no interior dos painéis, o miolo, não chegou aos 140°C, bem como a face inferior. Entretanto, Gabriel et al. (2011), referindo-se a adesivos fenólicos, cuja temperatura de prensagem é maior que para adesivos à base de ureia, citam que temperaturas mínimas acima de 100°C no centro dos painéis colados com adesivos fenólicos, são suficientes para atingir uma cura adequada da resina.

4.3.3 Propriedades mecânicas dos painéis prensados a 140 °C

Nos próximos itens, são apresentados os resultados das propriedades mecânicas: ligação interna (LI) e módulos de elasticidade e ruptura (MOE e MOR) dos painéis produzidos com diferentes composições de ureia-formaldeído e lignosulfonato prensados a 140°C.

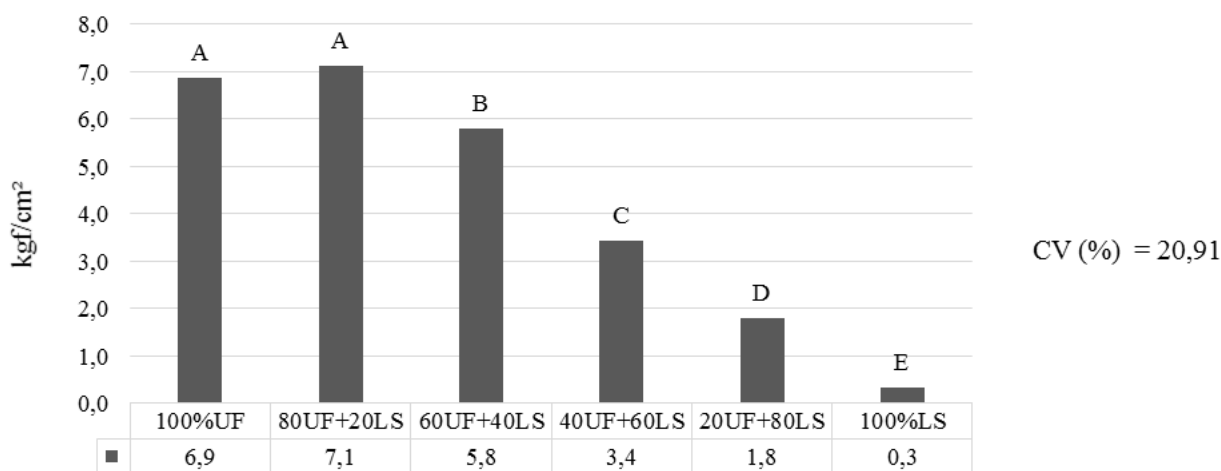
4.3.3.1 Ligação interna

Os valores médios de LI para os painéis produzidos com diferentes composições e prensados a 140°C, são apresentados na Figura 22.

Observa-se que até 40% de substituição do adesivo ureia-formaldeído por lignosulfonato, os valores obedecem àqueles mínimos estabelecidos em norma.

Para a temperatura de 140°C, os demais tratamentos, especialmente aquele produzido com 100% de lignosulfonato apresentaram resultados bastante inferiores aos encontrados em literatura quando comparados aos adesivos sintéticos.

Rosa (2013) também obteve valores semelhantes, onde painéis produzidos com 100% de lignosulfonato obteve 0,16MPa (1,63kgf/cm²) e para aqueles produzidos com 50% de ureia-formaldeído e 50% de lignosulfonato, o mesmo obteve 0,29MPa (2,96kgf/cm²), mesmo com tempo e temperatura de prensagem superiores aos utilizados nesta fase.



Colunas seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação

Figura 22. Ligação interna média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C

Os resultados bastante inferiores de LI para os tratamentos com porcentagem de lignosulfonato acima de 40% podem estar relacionado ao processo de repolimerização necessária com o aumento de temperatura de prensagem, uma vez que o catalisador/endurecedor utilizado nesta fase não promoveu efeito de formação de gel, além do pH e de outros fatores possivelmente envolvidos.

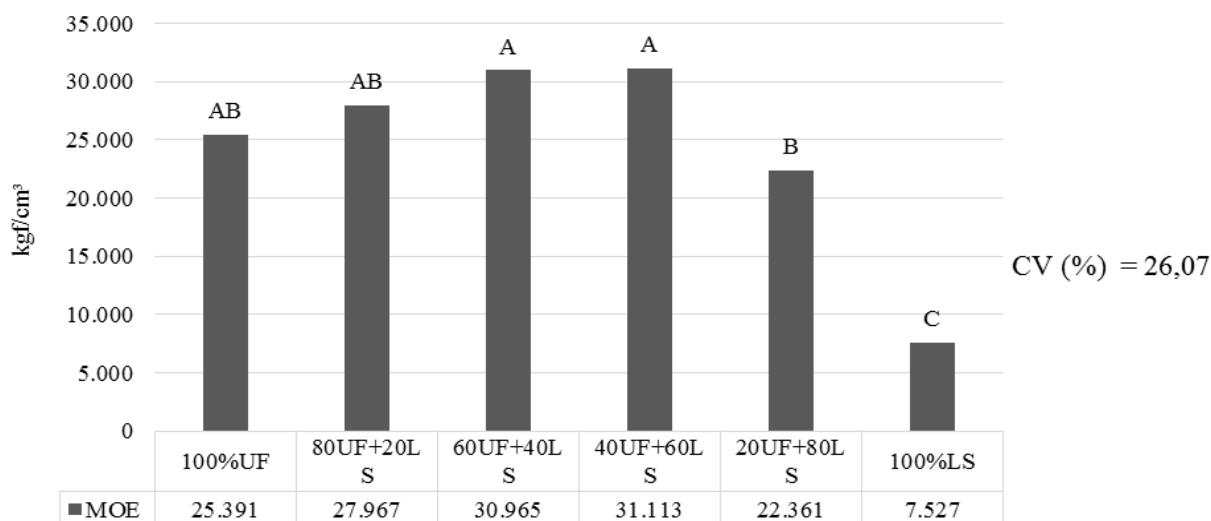
4.3.3.2 Módulo de elasticidade e Módulo de ruptura

Os valores médios de MOE e MOR para diferentes composições dos painéis prensados a 140°C são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Os quatro primeiros tratamentos não apresentaram diferença significativa entre eles, ou seja, com a substituição do adesivo ureia-formaldeído por lignosulfonato em até 60%.

Considerando os valores exigidos em norma, para o tipo de painel produzido, foram obtidos resultados acima para as composições até 80% de lignosulfonato substituindo a ureia-formaldeído.

Rosa (2013) obteve valores de MOE em torno de 1.669,55MPa (17.024,67kgf/cm²) para painéis produzidos com 100% de lignosulfonato de amônia e de 2.152,72MPa (21.951,63kgf/cm²) para o adesivo composto por 50% de ureia-formaldeído e 50% de lignosulfonato, valores estes, inferiores aos encontrados com substituição de até 80% de ureia-formaldeído por lignosulfonato (22.361,00kgf/cm²) obtidos neste trabalho.

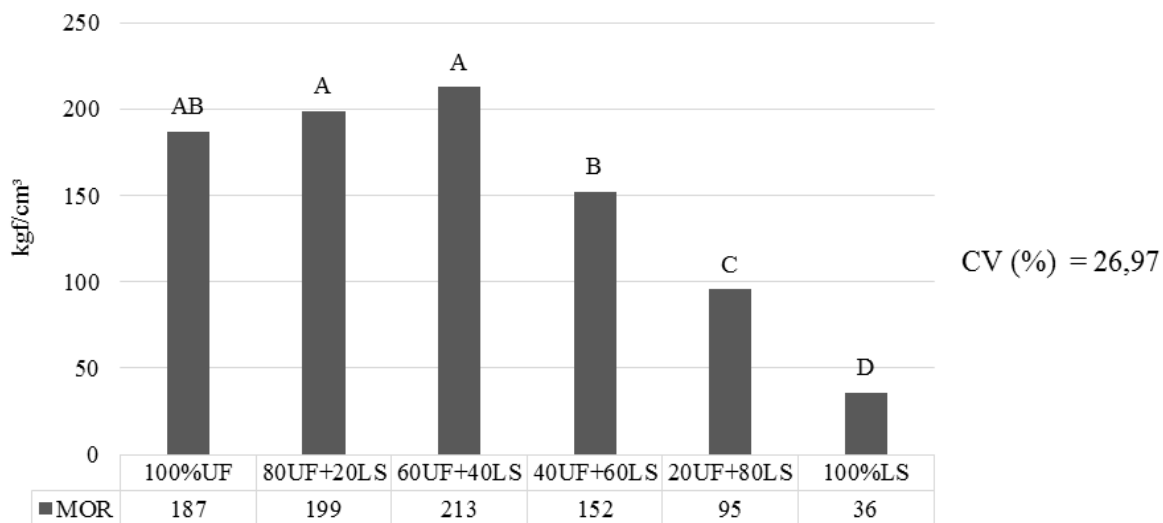


Colunas seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação

Figura 23. Módulo de elasticidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C

Em relação aos valores obtidos no MOR, não houve diferenças significativas até a substituição da ureia-formaldeído por lignosulfonato até 40%. Entretanto, comparando os valores com aqueles requeridos em norma, até 60% foi possível obter resultados satisfatórios.

Rosa (2013) obteve valores de MOR em torno de 5,38MPa (54,86kgf/cm²) para painéis produzidos com 100% de lignosulfonato de amônia e de 9,19MPa (93,371kgf/cm²) para o adesivo composto por 50% de ureia-formaldeído e 50% de lignosulfonato. Esses valores são também inferiores aos encontrados com substituição de até 80% de ureia-formaldeído por lignosulfonato (95kgf/cm²) obtidos neste trabalho.



Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação

Figura 24. Módulo de ruptura médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas a 140°C

4.4 Propriedades Tecnológicas dos Painéis na Segunda Fase

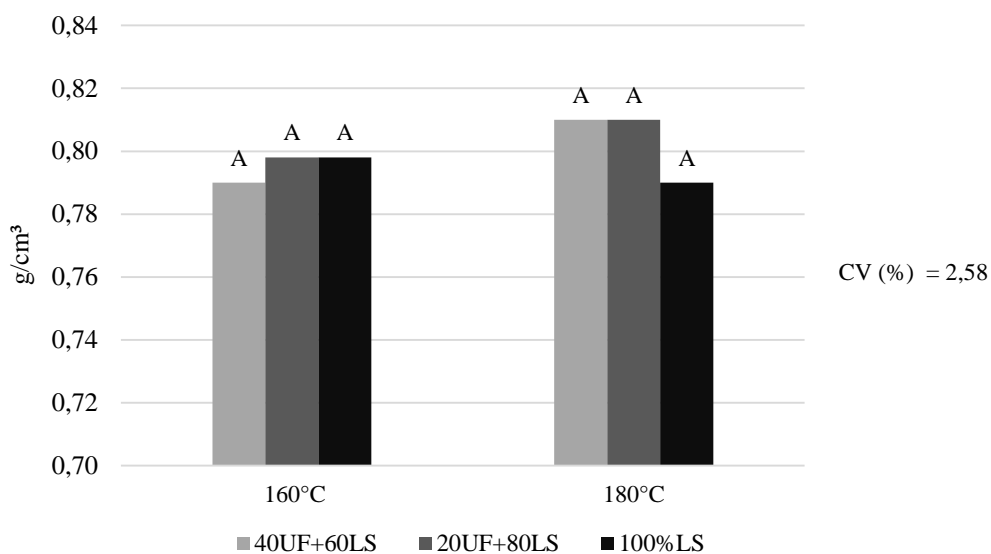
Na segunda etapa desta pesquisa, foram produzidos painéis cujas composições foram oriundas da primeira fase, as quais apresentaram resultados de propriedades mecânicas inferiores às demais e com maior quantidade de lignosulfonato em sua composição (40UF:60LS; 20UF:80LS e 100% LS). Para tanto, foram utilizadas duas temperaturas de prensagem, 160 e 180°C.

4.4.1 Propriedades físicas

A seguir são apresentados os resultados das propriedades físicas dos painéis produzidos com diferentes composições e prensados a 160 e 180°C.

4.4.1.1 Densidade e umidade dos painéis

Os valores médios de densidade aparente dos painéis produzidos com diferentes composições de adesivos e prensados a 160 e 180 °C, são apresentados na Figura 25.



Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação

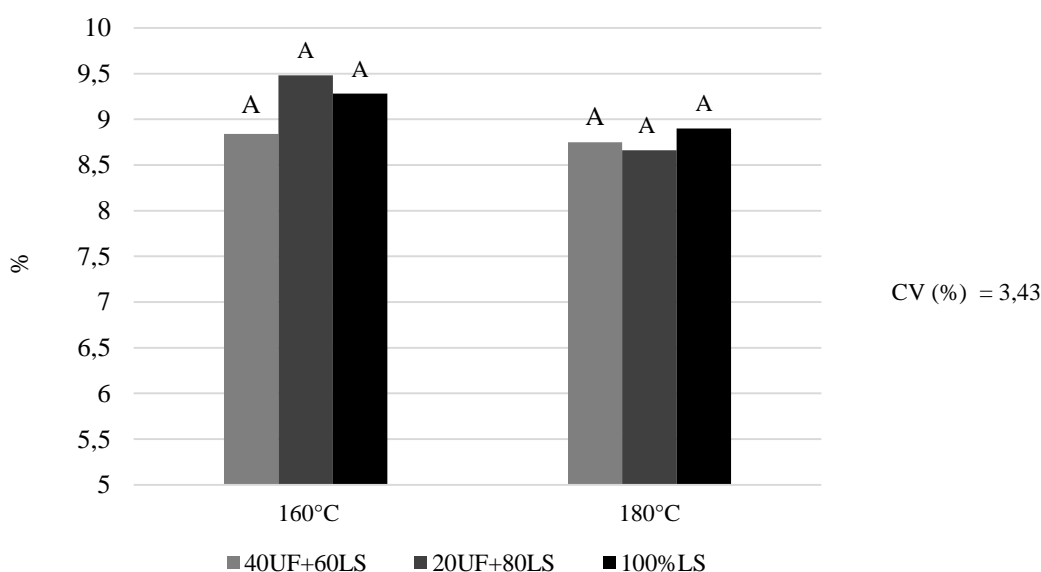
Figura 25. Densidade média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C

O valor mínimo e máximo obtido foi de 0,77 e 0,82g/cm³, onde não foi encontrada diferença significativa entre os tratamentos.

A média geral para todos os tratamentos foi de 0,79g/cm³, valor superior à densidade nominal previamente definida para produção de painéis de 0,70g/cm³.

A razão de compactação considerando a densidade dos painéis em relação à densidade aparente da espécie foi de 1,32, mesmo valor obtido na primeira fase deste trabalho.

A Figura 26 apresenta os valores médios de umidade dos painéis para as diferentes composições.



Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação.

Figura 26. Teor de umidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C

Observou-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos para o teor de umidade dos painéis produzidos com ambas as temperaturas, variando de 8,69 a 9,55%, com média geral de 9,12%, pouco menor em relação à fase anterior.

4.4.1.2 Inchamento em espessura e Absorção de água

A Tabela 15 apresenta os valores médios para as amostras referentes aos ensaios de IE 2h, IE 24h, AA 2h e AA 24h. Pode-se observar que não houve condições técnicas de se realizar os testes nos demais tratamentos cujas composições apresentavam mais de 60% de lignosulfonato para a temperatura de 180°C, bem como, para todos os outros produzidos com temperaturas inferiores em todas as suas composições, pois antes das duas primeiras horas de imersão em água, as amostras foram desintegradas, impedindo a leitura das mesmas.

Tabela 15. Valores médios de IE e AA após 2 e 24h de imersão em água para painéis prensados a 180°C

Composição	T	IE 2h	IE 24h	AA 2h	AA 24h
	°C	%			
40UF:60LS	180	22 (3,843)	39 (5,064)	62 (7,167)	75 (12,113)

Valor entre parênteses refere -se ao Desvio Padrão

Rosa (2013) estudando adesivos alternativos na produção de painéis aglomerados de pinus com temperatura de prensagem a 160°C durante 15 minutos para painéis com 100% de lignosulfonato de amônio e 12 minutos para painéis com 50% de UF e 50% de LS de amônio, verificou em relação à estabilidade dimensional dos painéis IE 2h, IE 24h, AA 2h e AA 24h,

valores para 100 % de LS de 19,83%; 136,06%; 31,59% e 149,23%, respectivamente. Já com 50% de substituição da ureia-formaldeído por lignosulfonato, o autor obteve valores de 42,52%; 105,52%; 43,45% e 156,48%, respectivamente.

4.4.2 Ciclo de prensagem para 160 e 180°C

O comportamento médio de transferência de calor dos pratos da prensa para os painéis é apresentado nas Figuras 27 e 28.

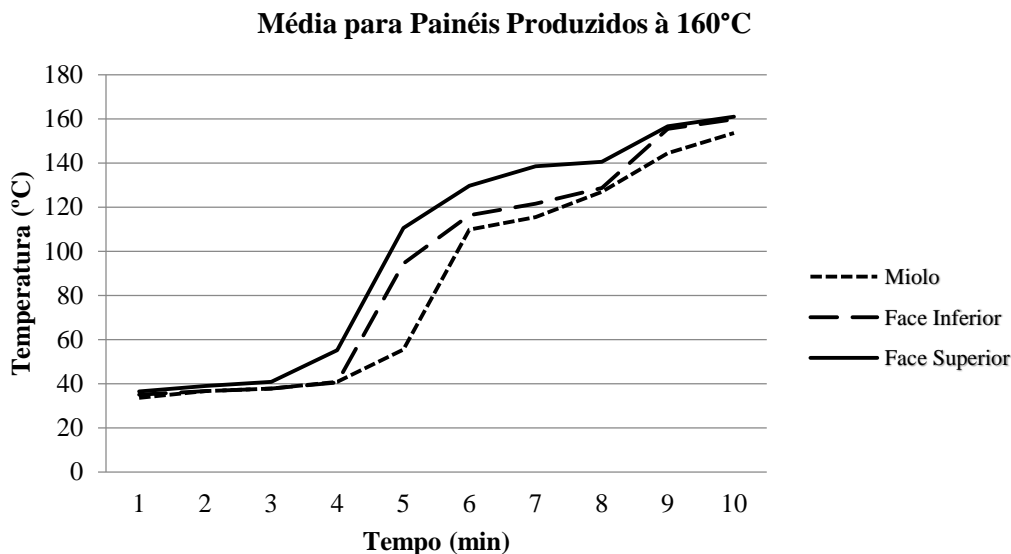


Figura 27. Comportamento médio de transferência de calor dos tratamentos durante a prensagem a 160 °C nas faces superior, inferior e miolo dos aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas

Assim como na fase anterior, a temperatura dos pratos da prensa, apresentou rápido aumento a partir dos 4 minutos em média para atingir a temperatura máxima de 160°C. O platô, entretanto, não foi verificado de forma muito clara, pois a temperatura continuou a subir de forma não muito gradual.

A temperatura do miolo atingiu pouco menos de 160°C, mas bem mais próximo ao esperado em relação ao que ocorreu na fase anterior.

Na Figura 28 observa-se claramente que a temperatura subiu gradualmente, não apresentando os padrões anteriores, tendo a temperatura no miolo chegado muito próximo aos 180°C.

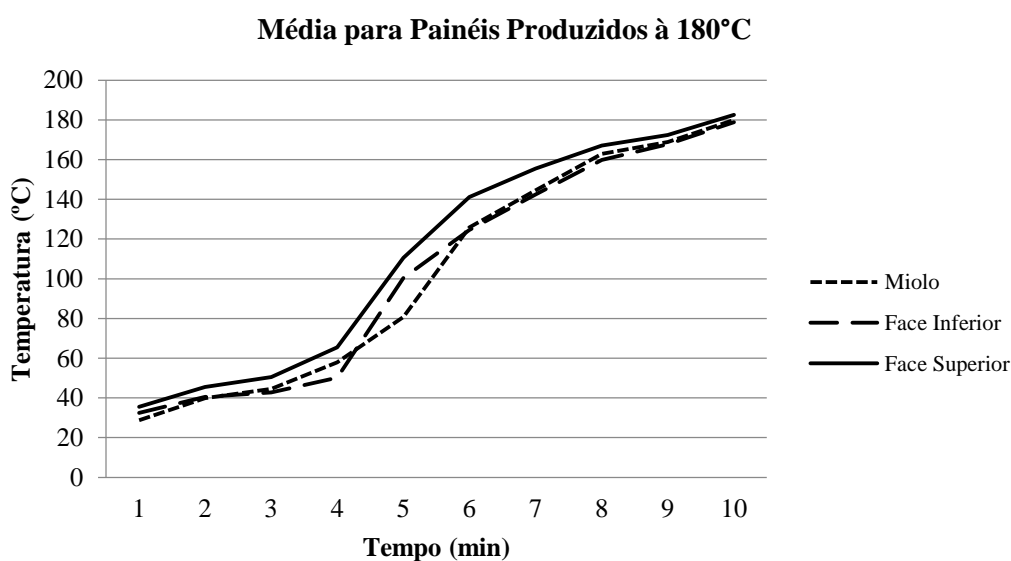


Figura 28. Comportamento médio de transferência de calor dos tratamentos durante a prensagem a 180 °C nas faces superior, inferior e miolo dos aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas

Calegari et al. (2005) monitorando a temperatura no interior de painéis aglomerados com partículas do tipo flocos de *P. elliotii* e *Eucalyptus* sp em duas temperaturas (140 e 180°C), observaram que o efeito do tipo de partícula e do teor de umidade do colchão foi mais pronunciado quando a prensagem ocorreu na temperatura a 180°C.

Embora para a temperatura de 180°C, não tenha se verificado o platô com o aumento gradual de temperatura, o que pode estar relacionado com o menor tempo de exposição, Calegari et al. (2005) citam que os gráficos de elevação de temperatura em relação ao tempo de prensagem em painéis aglomerados apresentam um comportamento típico de aumento rápido da temperatura nos primeiros momentos de prensagem, mantendo-se em seguida um platô até atingir a temperatura de ebulição da água e novo aumento gradual em menor elevação após a perda da maior parte de umidade do colchão.

Para os autores, a variação da geometria de partículas de pinus proporcionou pouca alteração na temperatura de platô e quanto maior a espessura do colchão de partículas mais rápida foi a elevação de temperatura no miolo.

4.4.3 Propriedades mecânicas para painéis prensados a 160 e 180°C

Nos itens a seguir, os resultados das propriedades mecânicas dos painéis produzidos com diferentes composições de ureia-formaldeído e lignosulfonato prensados a 160 e 180°C; são apresentados.

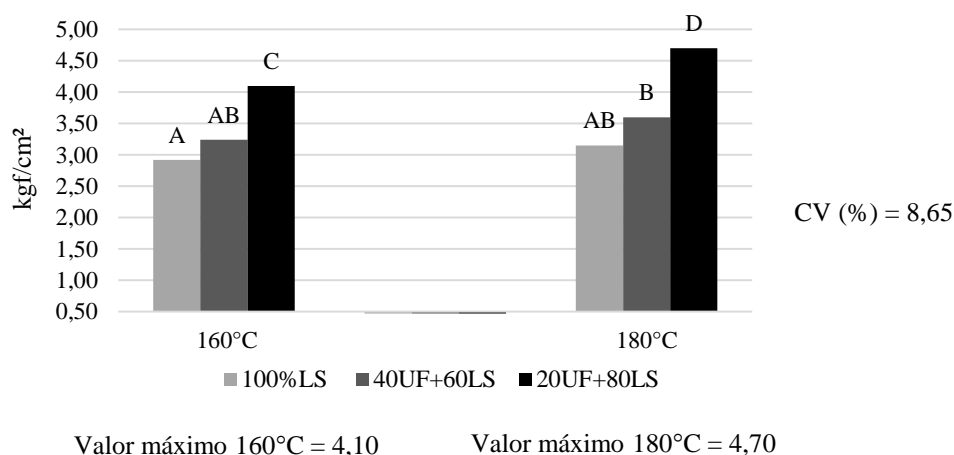
4.4.3.1 Ligação interna

Os valores médios de LI para os painéis produzidos com diferentes composições e prensados a 160 e 180°C, são apresentados na Figura 29.

Observa-se que apesar de não haver diferença significativa entre os tratamentos produzidos com 100% de lignosulfonato e entre a mistura com até 60% de substituição do

adesivo ureia-formaldeído por lignosulfonato, houve um aumento expressivo com o aumento da temperatura, com destaque para aqueles produzidos com 20% de ureia-formaldeído e 80% de lignosulfonato, atendendo inclusive ao valor requerido em norma.

Observa-se desta forma, o efeito da temperatura sobre esta propriedade, especialmente em relação a fase anterior onde os mesmos foram prensados a 140°C.



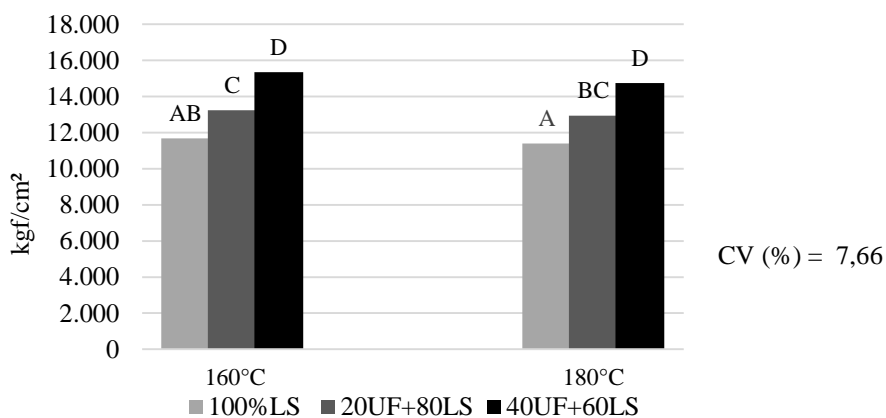
Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação.

Figura 29. Ligação interna média dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C

4.4.3.2 Módulo de elasticidade e Módulo de ruptura

Os valores médios de MOE e MOR para diferentes composições dos painéis prensados a 160 e 180°C são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

Assim como na propriedade anterior, é possível verificar o aumento expressivo dos valores de MOE, embora os mesmos não atendam aos valores estabelecidos em norma.



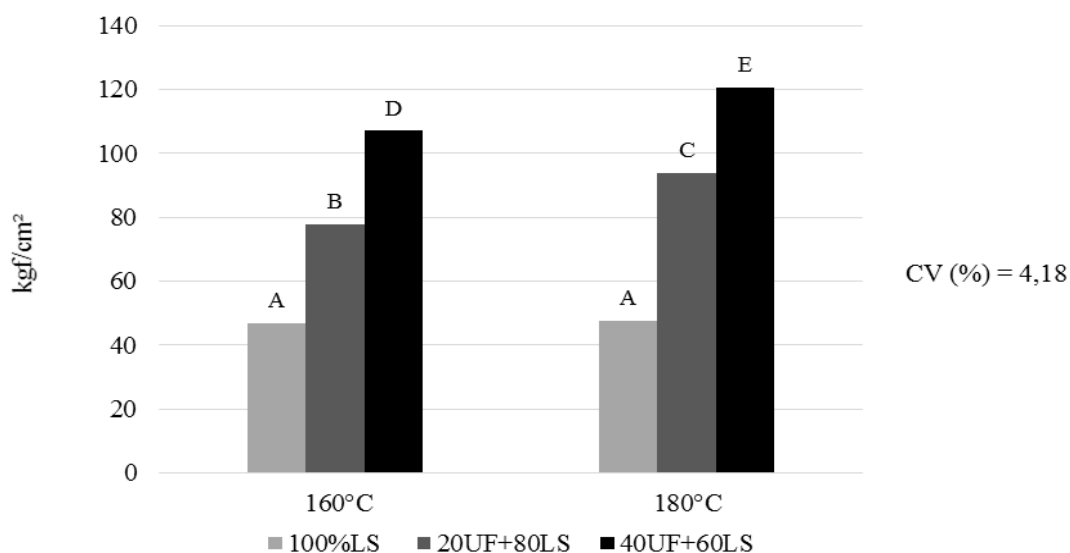
Valor máximo 160°C = 15.344 kgf/cm²
 Valor mínimo 160°C =
 Valor máximo 180°C = 14.739 kgf/cm²
 Valor mínimo 180°C = 11.399 kgf/cm²

Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação.

Figura 30. Módulo de elasticidade médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C

Os valores apresentados na Figura 31, referentes às médias de MOR revelam também melhorias nos valores refletidos com o aumento da temperatura, embora não atendam as normas.

Para os painéis produzidos com 100% de lignosulfonato não houve diferença significativa considerando as duas temperaturas testadas.



Valor máximo 160°C = 107,00 kgf/cm²
 Valor mínimo 160°C = 46,70 kgf/cm²
 Valor máximo 180°C = 120,38 kgf/cm²
 Valor mínimo 180°C = 47,65 kgf/cm²

Colunas seguidos de letras iguais não diferem estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. CV = Coeficiente de Variação.

Figura 31. Módulo de ruptura médio dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 160 e 180°C

4.5 Propriedades Tecnológicas de Painéis Produzidos com Lignosulfonato e Ácido X

“Em processo de patente”

4.5.1 Propriedades físicas

“Em processo de patente”

4.5.1.2 Inchamento em espessura e Absorção de água

Os valores médios de IE e AA dos tratamentos produzidos à partir de lignosulfonato e ácido X são apresentados na Figura 32.

Figura 32. IE e AA após 2 e 24 h de imersão em água dos painéis aglomerados produzidos com diferentes composições adesivas prensados a 140°C

“Em processo de patente”

4.5.2 Propriedades mecânicas

“Em processo de patente”

4.5.2.1 Ligação interna

“Em processo de patente”

Figura 33. Ligação interna média dos painéis aglomerados produzidos lignosulfonato e ácido X prensados a 140, 160 e 180°C

“Em processo de patente”

4.5.2.2 Módulo de elasticidade e Módulo de ruptura

“Em processo de patente”

Figura 34. Módulo de elasticidade médio dos painéis aglomerados produzidos lignosulfonato e ácido X prensados a 140, 160 e 180°C

“Em processo de patente”

Figura 35. Módulo de ruptura médio dos painéis aglomerados produzidos lignosulfonato e ácido X prensados a 140, 160 e 180°C

“Em processo de patente”

4.6 Comparação entre Valores Absolutos das Propriedades Tecnológicas entre Painéis

“Em processo de patente”

4.6.1 Inchamento em espessura e Absorção de água

“Em processo de patente”

Figura 36. Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para IE 2 e 24h em todas as etapas

“Em processo de patente”

4.6.2 Ligação interna

“Em processo de patente”

Figura 38. Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para LI em todas as etapas

“Em processo de patente”

4.6.3 Módulo de elasticidade e Módulo de ruptura

“Em processo de patente”

Figura 39. Comparação entre os melhores resultados obtidos para as diferentes composições e temperatura de prensagem para MOE

“Em processo de patente”

5 CONCLUSÕES

- Painéis aglomerados de *Pinus caribaea* com adesivos compostos por lignosulfonato e ureia-formaldeído apresentam qualidades tecnológicas satisfatórias;
- Os valores referentes à análise física e química da madeira de *P. caribaea* estão dentro daqueles encontrados em literatura, não apresentando diferenças que possam ter influenciado significativamente sobre os resultados da composição painéis;
- As análises do adesivo ureia-formaldeído puro estão dentro dos limites estabelecidos em norma e em relação à mistura com o lignosulfonato, as principais mudanças ocorrem na redução da viscosidade pH, teor de sólidos e não formação da fase gel;
- De acordo com os espectros e a ressonância aplicada ao lignosulfonato, verificou-se que o mesmo apresenta as características estruturais da lignina e, em composição com os catalisadores (sulfato de amônia e formaldeído), não geram alterações que reflitam em melhorias das propriedades tecnológicas.
- A substituição do adesivo ureia-formaldeído por lignosulfonato sob temperatura de prensagem de 140°C, foi vantajosa em relação às propriedades físicas, em até 40%. Já para as propriedades mecânicas, os valores foram superiores aos comparados em norma, em até 80% de substituição, com exceção da propriedade de ligação interna, que possibilita atender às normas em até 60% de substituição do adesivo;
- Com o aumento da temperatura para 160 e 180°C, houve incremento das propriedades dos painéis, com destaque para aqueles produzidos com a temperatura superior, sempre quando da presença do lignosulfonato na composição do painel;
- Foi verificado maior efeito da temperatura sobre as propriedades dos painéis e, o seu monitoramento nos experimentos realizados, indicou tendência de rápido aumento da temperatura a partir de determinado tempo e, depois, a presença de um platô. Para temperatura de 180°C, ocorre o aumento da temperatura até o final da prensagem de forma mais gradual;
- Até 50% de diluição, o lignosulfonato apresenta bons resultados como adesivo, ou substituição em parte deste com adesivo sintético, embora a redução dessa diluição promova resultados mais satisfatórios especialmente durante o processo de produção dos painéis.

6 RECOMENDAÇÕES

- Recomenda-se aprofundar os estudos em cada um dos fatores envolvidos na produção dos painéis aglomerados, a fim de se chegar a uma produção mais controlada em laboratórios;
- Devem ser associadas novas técnicas que promovam o conhecimento do comportamento da madeira, de seus produtos e substâncias envolvidas no processo de produção, visando entender melhor se as modificações dos materiais refletem diretamente nas suas propriedades tecnológicas;
- Além de técnicas que revelem a estrutura e reestruturação química do material, quando modificado, devem ser implementadas novas técnicas, como a microscopia eletrônica de varredura, que proporcionam analisar o recobrimento das partículas e a formação da matriz de formação dos painéis, em função de parâmetros de produção, como tempo e temperatura de prensagem;
- Novos estudos devem ser implementados com o lignosulfonato, como material natural, obtido a partir de resíduo industrial, pois tendo apresentado resultados significativos em substituição ao adesivo sintético, abre-se um novo caminho, que além do ganho ambiental, pode gerar grande economia em relação aos produtos convencionais comercializados atualmente;

REFERÊNCIAS

ABIPA. Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira <http://www.abipa.org.br/numeros.php>. Acesso em out. 2014.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Painéis de partículas de média densidade**: Terminologia: NBR 14810-1. Rio de Janeiro, 2013.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Painéis de partículas de média densidade**: requisitos e métodos de ensaios: NBR 14810-2. Rio de Janeiro, 2013.

ABRAF. Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. **Anuário Estatístico**: ano base 2012. ABRAF: Brasília; 2014.

ABREU, H. S.; CARVALHO, A. M., MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ROCHA E SILVA, H.; SOUZA, K. C. A.; AMPARADO, K. F.; CHALITA, D. B. Métodos de análise em química da madeira. **Floresta e Ambiente**, Série Técnica, p.01-20, 2006.

ALBERTO, M. M. M. **Efeito da geometria das partículas e da densidade sobre as propriedades de painéis estruturais waferboard**. 1999. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1992.

ALBUQUERQUE, C. E. C. **Intervenções de variáveis no ciclo de prensagem de aglomerados**. 2002. 150f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

ALBUQUERQUE, C. E. C.; LATORRACA, J. V. F. Efeito do rápido crescimento sobre as propriedades da madeira. **Floresta e Ambiente**, v.7, n.1, p.279-291, 2000.

ALEXY, P.; KOSIKOVÁ, B.; PODSTRÁNSKA G. **Polymer**, v. 41, n. 4901, 2000.

ALMEIDA, R. R. **Colagem de chapas de madeira aglomerada com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl**. 2010. 50f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

ALVES, M. V. S. Novas tecnologias para utilização e aproveitamento de resíduos. In: 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE INDUSTRIALIZAÇÃO DA MADEIRA E PRODUTOS DE BASE FLORESTAL, Curitiba, 2003. **Anais...** IBAMA, 2003. p. 10-30.

BARTHOLOMEW, W. V.; KIRKHAN, D. Mathematical description and interpretations of culture induced soil nitrogen changes. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 7, Madison, 1960. **Proceedings...** Madison, International Soil Science Society, 1960. v. 2, p. 471-477.

BATISTA, D. C.; BRITO, E. O.; SETUBAL, V. G.; GÓES, L. G. Fabricação de aglomerados de três camadas com madeira de *Pinus elliottii* Engelm. e casca de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Cerne**, v. 13, n. 2, p. 178-187, 2007.

BELINI, U. L. **Caracterização e alterações na estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus grandis* em três condições de desfibramento e efeito nas propriedades tecnológicas de painéis MDF**. 2007. 90f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

BOA, A. C.; GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

BOERIU, C. G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J. A.; DAM, J. E. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 205-218, 2004.

BORTOLETTO JUNIOR, G. **Produção de lâminas, compensado e Laminated Veneer Lumber – LVL a partir da madeira de *Pinus merkusii***. 2006. 97f. Tese (Livre Docência) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BOZELL, J. J.; HOLLADAY, J. E.; JOHNSON, D.; WHITE, J. F. **Top Value Added Chemicals from Biomass**. Volume II – Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. U.S. Department of Energy - Energy Efficiency and Renewable Energy, 2007.

BRAZ, R. L.; OLIVEIRA, J. T. S.; ROSADO, A. M.; VIDAURRE, G. B.; PAES, J. B.; TOMAZELLO FILHO, M.; LOIOLA, P. L. Caracterização anatômica, física e química da madeira de clones de *Eucalyptus* cultivados em áreas sujeitas à ação de ventos. **Ciência da Madeira**, n. 5, v. 2, p. 127-137, 2014.

BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Pinus elliotti* var. *elliotti* plantado no sul do Brasil**. 1995. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

BRITO, E. O.; PEIXOTO, G. L. Avaliação da granulometria de partículas de *Pinus taeda* combinadas com adesivos comerciais para a fabricação de aglomerados. **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p. 60-67, 2000.

BRITO, E. O.; SILVA, G. C. Propriedades de chapas de partículas produzidas a partir de *Gmelina arborea* linn. Roxb. e *Samanea saman* (jacq.) Merr. **Floresta e Ambiente**, v. 9, n. 1, p. 127-134, 2002.

CALEGARI, L.; HASELEIN, C. R.; HACK, C.; GATTO, D. A.; BARROS, M. V.; SANTINI, E. J. Monitoramento da temperatura no interior de chapas aglomeradas durante o processo de prensagem. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 2, p. 157-166, 2005.

CAMARGO, F. A. **Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxi-butirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar.** 2003. 115f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CAMARGO, M. **Estudos preliminares sobre a produção de nanocelulose a partir de algodão “never dried” utilizando hidrólise enzimática seguida de sonicação com ultrassom.** 2010. 168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R. *Pinus* e eucalipto para produção de painéis. **Revista da Madeira**, v. 21, p. 229 - 232, 2007.

CARVALHO, A. G. **Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de acácia negra na fabricação de painéis aglomerados.** 2010. 34f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

CARVALHO, A. G.; LELIS, R. C. C.; NASCIMENTO, A. M. Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, v. 24, n. 2, p. 479-489, 2014a.

CARVALHO, A. G.; ZANUNCIO, A. J. V.; MENDES, R. F.; MORI, F. A.; SILVA, M. G.; MENDES, L. M. Adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. **Revista Árvore**, v.38, n.1, p.195-202, 2014b.

CERQUERA, N. S. **Estudio de la sustitución parcial del fenol por lignina en la obtención de las resinas fenol- formaldehído utilizadas para la fabricación de tableros aglomerados OSB a partir de especies forestales colombianas.** 2010. 66 f. Trabajo de grado (Química Industrial) – Universidad Tecnológica de Pereira, Colômbia, 2010.

CHÁVEZ-SIFONTES, M.; DOMINE, M. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. **Avances en Ciencias e Ingeniería**, v. 4, n. 4, p. 15-46, 2013.

CS. Commercial Standard. **Mat formad particleboard.** 236-66, 1968.

CUNHA, A. B.; LONGO, B. L.; RODRIGUES, A. R.; BREHMER, D. R. Produção de painéis de madeira aglomerada de *Eucalyptus benthamii*, *Eucalyptus dunnii* e *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 259-267, 2014.

DACOSTA, L. P. E. **Utilização de resíduos do processamento mecânico da madeira para a fabricação de chapas de partículas aglomeradas.** 2004. 102 f. (Dissertação) - Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2004.

DEL MENEZZI, C. H. S. **Instabilidade dimensional da madeira e de seus subprodutos: causas, consequências e prevenção.** Brasília-DF: UnB, 2006. 37p. (Comunicações Técnicas Florestais). 2006.

DEPPE, H. J.; ERNST, K. Isocyanate als spanplattenbindemittel. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 29, p. 45-50, 1971.

DIAS, F. M. **A densidade aparente como estimador de propriedades de resistência e rigidez da madeira**. 2000. 146f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos. 2000.

DYNEA, M. D. Wood adhesion and glued products. **COST Action E13**, 2001.

EL MANSOURI, N. E.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, v. 24, p. 8-16, 2006.

ETÜN, N. S.; ZMEN, N. I. Studies on lignin-based adhesives for particleboard panels. **Turk J Agric For**, n. 27. p. 183-189, 2003.

EVANS, P. D.; MORRISON, O.; SENDEN, T. J.; VOLLMER, S.; ROBERTS, R. J.; LIMAYE, A.; ARNS, C. H.; AVERDUNK, H.; LOWE, A.; KNACKSTEDT, M. A. Visualization and numerical analysis of adhesive distribution in particleboard using X-ray micro-computed tomography. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 30, n.8, p. 754-762, 2010.

FERNANDES, D. M. **Estudo da estabilidade térmica de blendas de poli(álcool vinílico)/lignina modificada**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) -. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Abril de 2005.

FERREIRA, E. S. **Propriedades físico-mecânicas de painéis de fibra de média densidade (MDF) produzidos com adesivos convencionais e modificados com tanino de *Acacia negra***. 2010. 212 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, 2010.

FREDHEIM, G. E.; CHRISTENSEN, B. E. Polyelectrolyte Complexes: Interactions between Lignosulfonate and Chitosan. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 2, p. 232-239, 2003.

FREIRE, C. S.; SILVA, D. W.; SCATOLINO, M. V.; SILVA CESAR, A. A.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M. Propriedades físicas de painéis aglomerados comerciais confeccionados com bagaço de cana e madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 18 n. 2, p. 178-185, 2011.

GABRIEL, M. S. C.; BALLARIN, A. W.; WAGNER, A.; PALMA, H. A. L. Monitoramento do tempo de prensagem e do comportamento da temperatura através da espessura de painéis LVL (laminated veneer lumber). **Energia na Agricultura**, v. 26, n. 2, p. 71-86, 2011.

GARCÍA, P. J.; AVRAMIDIS, S.; LAM, F. Internal temperature and pressure responses to flake alignment during hotpressing. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 59, n. 4, p. 272-275, 2001.

GEIMER, R. L.; PRICE, E. W. Costruction variables considered in the fabrication of structural flakeboard. In: PROCEEDINGS OF STRUCTURAL FLAKEBOARD FROM FOREST RESIDUOS. Gem. Teck. Rep. Wo-5, Forest Service, U.S.A. Department of Agriculture, Washington D.C., p.69-80, 1978.

GLASSER, W. G. Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies. **Forest Products Journal**, v. 31, n. 3, p. 24-29, 1981.

GODA, A. C. M. et al. **Lignosulfonato Melbar. Boletim e Catálogo Técnico**. Melbar Produtos de Lignina Ltda. São Paulo, 2000. 22p.

GONÇALVES, F. G. **Painéis aglomerados de madeira de *Acacia mangium* com adesivos de ureia-formaldeído e tanino em pó da casca de *Acacia mearnsii***. 2012. 105f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Caracterização tecnológica da madeira de *Acacia mangium* Wild em plantio consorciado com eucalipto. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 3, p. 286-295, 2012.

GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; MENDES, L. M.; MENDES, R. F.; GUIMARÃES, B. M. R.; MELO, R. R. Efeito do teor da parafina nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Pinus oocarpa*. **Ciência da Madeira**, v. 4, n. 1, p. 72-82, 2013.

HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo**. 2008. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

HU, L.; ZHOU, Y. ZHANG, M.; LIU, R. Lignosulfonate-based phenolic foam. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 554-564, 2012.

IWAKIRI, S. (Ed.). **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF; 2005. 254p.

IWAKIRI, S. **A influência de variáveis de processamento sobre propriedades de chapas de partículas de diferentes espécies de pinus**. 1989. 129 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1989.

IWAKIRI, S.; SILVA, J. R. M.; MATOSKI, S. L. S.; LEONHAD, G.; CARON, J. Produção de chapas de madeira aglomerada de cinco espécies de pinus tropicais. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n.1, p.137-142, 2001.

IWAKIRI, S.; VIANEZ, B. F.; WEBER, C.; TRIANOSKI, R.; ALMEIDA, V. C. Avaliação das propriedades de painéis aglomerados produzidos com resíduos de serrarias de nove espécies de madeiras tropicais da Amazônia. **Acta Amazonica**, v. 42, n. 1, p. 59-64, 2012.

IWAKIRI, S.; ZELLER, F.; PINTO, J. A.; RAMIREZ, M. G. L.; SOUZA, M. M.; SEIXAS, R. Avaliação do potencial de utilização da madeira de *Schizolobium amazonicum* “Paricá” e *Cecropia hololeuca* “Embaúba” para produção de painéis aglomerados. **Acta Amazonica**, v. 40, n. 2, p. 303-308, 2010.

IWAKIRI, S.; ANDRADE, A. S.; CARDOSO JUNIOR, A. A.; CHIPANSKI, E. R.; PRATA, J. G.; ADRIAZOLA, M. K. O. Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-ureia-formaldeído. **Cerne**, v. 11, n. 4, p. 323-328, 2005.

KAMKE, F. A.; LEE, J. N. Adhesive penetration in wood - a review. **Wood and Fiber Science**, v. 39, n. 2, p. 205-220, 2007.

KELLY, M. W. **Critical literature review of relationship between processing parameters and physical properties of particleboard.** Gen. Tech. Rep. FPL-10, Madison, WI: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1977. 70 p.

KOLLMANN, F. F. P; KUENZI, E. W.; STAMM, A. J. Principles of wood science and technology. Berlin: **Springer**, 1975. v. 2, 703 p.

LEE, D. Preparation of a Sulfonated Carbonaceous Material from Lignosulfonate and Its Usefulness as an Esterification Catalyst. **Molecules**, v. 18, p. 8168-8180, 2013.

LELIS, R. C. C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtebeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco).** 1995. 249f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universität Göttingen, 1995.

LEMES, A. P. **Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e lignosulfonato.** 2005. 127f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2005.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry.** New York: Springer Verlag, 1992. 578 p.

LIN, S. Y.; LIN, I. S.; Lignin. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Fifth, completely revised edition. Editorial VCH, 1990, A15, p. 305-315.

LIU, R-Q.; SUN, W.; HU, Y-H.; WANG, D-Z. Effect of organic depressant lignosulfonate calcium on separation of chalcopirite from pyrite. **Journal of Central South University of Technology**, n. 16, p. 0753–0757, 2009.

LONG JUNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Importância e versatilidade da madeira de eucalipto para a indústria de base florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**. v. 33, n. 76, p. 429-438, 2013.

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

MACIEL, A. S. **Chapas de partículas aglomeradas de madeira de *Pinus elliottii* ou *Eucalyptus grandis*, em mistura com poliestireno e polietileno tereftalato.** 2001. 131f. Tese (Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

MALONEY, T. M. **Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing.** San Francisco: Miller Freeman Publications, 1977. 672p.

MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros.** 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2004.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding: principles in practice.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453p.

MATOS, J. L. M. **Ciclo de prensa em chapas de partículas estruturais waferboards**. 1988. 163f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1988.

MELBAR. **Lignosulfonato**. São Paulo. 2000. 22p.

MELO, R. R. Estabilidade dimensional de compostos de madeira. **Ciência da Madeira**, v. 4, n. 2, p. 152-175, 2013.

MELO, R. R. **Propriedades físico-mecânicas e resistência a biodeterioradores de chapas aglomeradas constituídas por diferentes proporções de madeira e casca de arroz**. 2009. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MENDES, L. M.; SILVA, G. A.; TRUGILHO, P. F.; SALDANHA, L. K; MORI, F. A.; PÁDUA, F. A. Influência do teor de resina, temperatura e tempo de prensagem na umidade de equilíbrio de painéis de partículas de madeira. **Cerne**, v.12, n.4, p.329-335, 2006.

MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T. Variação da densidade da madeira de pinus. **Revista da Madeira - Online**, n. 83, 2004.

MENDES, R. F. **Efeito do tratamento térmico sobre as propriedades de painéis OSB**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2011.

MENDES, R. F.; MENDES, L. M.; CARVALHO, A. G.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; MESQUITA, R. G. A. Determinação do módulo de elasticidade de painéis aglomerados por *Stress Wave Timer*. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 2, p.117-122, 2012.

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

NUNES, C. S. **Propriedades tecnológicas e qualidade de adesão de madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorretrificadas**. 2012. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

OLIVEIRA, F. **Lignosulfonato de sódio como agente da modificação de superfície de fibras lignocelulósicas e da formulação de termorrígido fenólico**. 2010. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PARK, Y.; DOHERTY, W. O. S.; HALLEY, P. J. Developing lignin-based resin coatings and composites. **Industrial Crops and Products**, n.27, p.163-167, 2008.

PIMENTA, A. S.; GANEM, F. R.; ARAÚJO, S. O.; VITAL, B. R. Adesivos à base de creosoto vegetal desmetilado: efeito dos compostos não fenólicos na eficiência da colagem de madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 9, n.1, p.01-08, 2002.

POTULSKI, D. C. **Densidade e retratibilidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H. E. Moore e *Pinus taeda* L.** 2010. 105f. (Curso de Engenharia Industrial Madeireira).

Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

PU, Y.; HALLAC, B.; RAGAUSKAS, A. J. **Plant Biomass Characterization: Application of Solution- and Solid-state NMR Spectroscopy in Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals**, First Edition, Edited by Charles E. Wyman. John Wiley & Sons. p. 369-390. 2013.

RAZERA, D. L. **Estudo sobre as interações entre as variáveis do processo de produção de painéis aglomerados e produtos moldados de madeira**. 2006. 157f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

REIS, P. **Optimização do processo de secagem e transporte de fibra**. 2008. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2008.

RODRÍGUES-LUCENA, P.; LUCENA, J. J.; HERNÁNDEZ-APAOLAZA, L. Relationship between the structure of Fe-Lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe reductase. In: XVI International Plant Nutrition Colloquium. **Proceedings...** 6 p. 2009.

ROSA, T. S. **Utilização de adesivos alternativos na produção de painéis aglomerados**. 2013. 43f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, 2013.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. **Natural Polymers and Agrofibers Composites**, ed. 4, p. 115-134, 2000.

RUBIO, M. V. A. **Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo “resol” con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados**. 2002. 337f. Tese (Doctor en Ciencias Químicas) - Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2002.

SANTOS, M. F. R. F. **Elaboração do “technology roadmap” para biorrefinaria de produtos da lignina no Brasil**. 2011. 309 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, R. C.; MENDES, L. M.; CARNEIRO, A. C. O.; MORI, F. A.; CASTRO, R. V. O.; MENDES, R. F. Utilização de resíduos da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus* (DC.) Macleish) na produção de painéis aglomerados com adição de pet. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 149-158, 2011.

SANTOS, R. C.; MENDES, L. M.; MORI, F. A.; MENDES, R. F. Chapas de partículas aglomeradas produzidas a partir de resíduos gerados após a extração do óleo da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus*). **Scientia Forestalis**, v. 37, n. 84, p. 437-446, 2009.

SCHMIDT, M.; SCHWARTZBERG, A. M.; WEBER-BERGIONI, A.; CARROLL, A.; SARKAR, P.; BOSNEAGA, E.; URBAN, J. J.; SONG, J.; BALAKSHIN, M. Y.; CAPANEMA, E. A.; AUER, M.; ADAMS, P. D.; CHIANG, V. L.; JAMES SHUCK, P. Label-free *in situ* imaging of lignification in the cell wall of low lignin transgenic *Populus trichocarpa*. **Planta**, v. 230, n. 3, p. 589-597, 2009.

SILVEIRA, J. V. W. **Desenvolvimento de um novo material de pastilhas de freio baseado na substituição de resina fenol-formaldeído por lignosulfonato**. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

SOUZA, K. B.; ALMEIDA, K. N. S.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B.; GUIMARÃES NETO, R. M. Comparação das propriedades físicas de painéis aglomerados de *Pinus* de origem industrial e laboratorial. **Scientia Plena**, v. 8, n. 4, p. 1-5, 2012.

TEODORO, A. S. **Utilização de adesivos à base de taninos na produção de painéis de madeira aglomerada e OSB.** 2008, 110f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais e Ambientais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

TORRELL, R.; HILLIG, E.; CORRADI, G. M.; IWAKIRI, S. Influência da adição de serragem nas propriedades tecnológicas de painéis de madeira aglomerada de *Pinus taeda*. **Ambiência**, v. 9 n. 1 p. 57 - 72, 2013.

TRIANOSKI, R.; IWAKIRI, S.; MATOS, J. L. M.; CHIES, D. Utilização da madeira de *Cryptomeria japonica* para produção de painéis aglomerados. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 97, p. 057-064, 2013.

VALE, A. T.; ROCHA, L. R.; DEL MENEZZI, C. H. Massa específica básica da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* cultivado em cerrado. **Scientia Forestalis**, v. 37, n. 84, p. 387-394, 2009.

VIEIRA, M. C. **Colagem de painéis OSB com adesivos à base de taninos da casca de *Pinus oocarpa* Schiede ex Schltdl.** 2010. 64f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

VIEIRA, M. C. **Extração, reatividade e toxidez de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e *Pinus caribaea* var. *bahamensis*.** 2014. 133f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

VITAL, B. R. **Effects of species and panel densities on properties of hardwood particleboard.** Madison, 1973. 111f. Thesis (Master of Science - Forestry) - University of Wisconsin, Wisconsin, 1973.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da massa específica da madeira.** Viçosa: SIF, 1984. 21p. (Boletim Técnico).

ZOMBORI, B. G. **Modeling the transient effects during the hot-pressing of wood-based composites.** Tese (Ph.D.) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 2001.

ANEXO

Anexo 1a. Valores mínimos para propriedades mecânicas e máximas para inchamento em espessura de acordo com a norma comercial CS 236-66 (1968)

Tipo/Uso	Classe	MOR	MOE	LI	IE
		(kgf/cm ²)			(%)
B	1	112	24.500	4,9	35
	2	168	28.000	4,2	30

Classe: classificação de resistência baseada nas propriedades dos painéis correntemente produzidos.

Anexo 1b. Valores mínimos para propriedades mecânicas e máximas para inchamento em espessura de acordo com a norma ABNT NBR 14810 (2013)

Tipo/Uso	MOR	MOE	LI	IE 24h
	(kgf/cm ²)			(%)
P2	130	18.000	4,5	26