

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE  
MATERIAIS**

**ANDRÉ CHRISTIAN KEINERT**

**RESISTÊNCIA À UMIDADE E EMISSÃO DE FORMALDEÍDO  
EM PAINÉIS DE PARTÍCULAS DE MÉDIA DENSIDADE  
FABRICADOS COM DIFERENTES RESINAS MELAMINA UREIA FORMALDEÍDO**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA**

**2021**

**ANDRÉ CHRISTIAN KEINERT**

**RESISTÊNCIA À UMIDADE E EMISSÃO DE FORMALDEÍDO  
EM PAINÉIS DE PARTÍCULAS DE MÉDIA DENSIDADE  
FABRICADOS COM DIFERENTES RESINAS MELAMINA UREIA FORMALDEÍDO**  
Moisture resistance and formaldehyde emission from particleboard manufactured under  
different Melamine Urea Formaldehyde resin types

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ugo Leandro Belini

**CURITIBA**

**2021**



Esta licença permite o download e o compartilhamento da obra desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-la ou utilizá-la para fins comerciais.

19/07/2021



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba



ANDRE CHRISTIAN KEINERT

**RESISTÊNCIA À UMIDADE E EMISSÃO DE FORMALDEÍDO EM PAINÉIS DE PARTÍCULAS DE MÉDIA DENSIDADE FABRICADOS COM DIFERENTES RESINAS MELAMINA UREIA FORMALDEÍDO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Engenharia De Materiais.

Data de aprovação: 07 de Julho de 2021

Prof Ugo Leandro Belini, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Juliano Fiorelli, Doutorado - Universidade de São Paulo (Usp)

Prof.a Rosilani Trianoski, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 07/07/2021.

## AGRADECIMENTOS

A minha família, em especial a minha esposa Suzana e meus filhos Felipe e Mariana pela paciência, amor e apoio de sempre.

A minha querida Mãe Lourdes Jaremicki Keinert, pela força e apoio me orientando na formação do meu caráter e ao meu querido Pai e Professor PhD Sidon Keinert Junior por me apresentar ao mundo da tecnologia da madeira e criar o curso de Engenharia Industrial Madeireira.

Aos Queridos Francisco Assis Guimarães e José Reinaldo Sartori Astolphi *in memoriam* por terem aberto as primeiras portas profissionais na Duratex S.A..

Ao amigo e Orientador Prof. Dr. Ugo Leandro Belini pelo apoio de sempre.

Ao Diretor Sr. Adroaldo Roberto Castronovo Carvalho e ao Mestre Julio Arduini Junior da empresa GPC Química S.A., pelo aprendizado e pela oportunidade de cursar o Mestrado.

À equipe de P&D da GPC Química S.A., Rafael Steffens, Pedro Macedo, Julio Garbelloti e Rogério Zwirtes pela disponibilidade de apoio e utilização dos equipamentos para fabricação das resinas.

Ao Diretor Karolos Markessini e equipe da Chimar Hellas (Grécia) pela amizade e grande apoio técnico.

Aos grandes amigos Davidson José de Mello, Everton Luis Giacometti e Ulysses Stonoga da Duratex SA pelo apoio técnico e disponibilidade para realização de ensaios.

Fabiano Borin, Jean Pfitzner, Maicon Lima e equipe da empresa Berneck S.A. pelo fornecimento das partículas e liberação para utilização do laboratório para execução de ensaios.

Fabiana Padilha e Rogério Souza da empresa Isogama Ltda pelo fornecimento de emulsão de parafina, apoio técnico e liberação para utilização do laboratório para fabricação dos painéis.

Sidney França e equipe da empresa Arauco S.A. pelo apoio técnico e disponibilidade para os ensaios.

Leopoldo Karmann da empresa Repinho Ltda pelo apoio técnico e execução de ensaios.

## RESUMO

A busca por painéis de madeira mais sustentáveis e duráveis impulsiona alguns fabricantes de painéis de partículas de média densidade a desenvolverem produtos especiais, com maior resistência à umidade. Contudo, o impacto nos custos é bastante significativo, principalmente devido à utilização de resinas especiais base melamina ureia formaldeído (MUF), aumento nas dosagens de insumos e redução da produtividade. O presente estudo teve como objetivo verificar a influência de variáveis da resina melamina ureia formaldeído, como razão molar final e teor de melamina, nas propriedades físico mecânicas, resistência à umidade e emissão de formaldeído dos painéis. Foram fabricadas em laboratório resinas base melamina ureia formaldeído variando a razão molar em 1,05; 1,22 e 1,30 e teores de melamina de 5% e 15%. As resinas foram avaliadas quanto a reatividade via calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaios físico-químicos, distribuição de pesos moleculares através de cromatografia de permeação em gel e ensaio espectroscópico (FTIR). As análises físico-químicas, FTIR e cromatográfica demonstram características típicas de resinas amínicas e nos testes de reatividade observa-se que o aumento da razão molar proporciona maior reatividade, e o aumento da melamina necessita processos de cura mais longos. Visando comparar o desempenho das resinas, foram produzidos 20 painéis MDP em laboratório, utilizando partículas coletadas em processo industrial, de *Pinus spp*, encoladas com 10% de resina sobre peso das partículas secas, além da aplicação de emulsão de parafina e sulfato de amônia como catalisador. Os colchões foram formados com 3 camadas e prensados com fator de prensagem em 13,9 s/mm e 200 °C para consolidação dos painéis. Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios clássicos, resistência à umidade (V313) e emissão de formaldeído (“*perforator*”) conforme NBR 14810-2:2018. Os painéis apresentaram aumento da resistência à tração perpendicular, menores inchamentos em água e maior resistência a umidade com a utilização de resinas com maior razão molar e teor de melamina. As emissões de formaldeído dividiram as resinas em grupos E1 e E2 e aumentaram com o incremento da razão molar e não foram influenciadas diretamente pelos teores de melamina.

## ABSTRACT

The search for wood base panels more durable and sustainable over time give impulse to medium density panel producers to develop special products much more efficient in relation to humidity behavior. Cost impact is higher due to the utilization of special adhesive class, like melamine urea formaldehyde (MUF) increase in raw material use and productivity reduction. This research focused on investigating influence of variables like final molar ratio and percentage of melamine on melamine urea formaldehyde (MUF) formulations used for laboratory fabrication of particleboard and analyzing panel properties behavior like internal bond formaldehyde emission and resistance to humidity cycles. The melamine urea formaldehyde (MUF) utilized in this study were processed in laboratory with molar ratios 1.05 1.22 1.30 and melamine percentages of 5% and 15%. Adhesives formulation (MUF) were evaluated for reactivity by DSC, molecular weights through gel permeation chromatography and spectroscopic tests (FTIR). These tests showed typical behavior of amino resins and on reactivity tests were observed that higher molar ratios gives higher reactivity and increase on melamine percentage will need longer press times. Twenty particleboards panels were produced utilizing *Pinewood* using 10% MUF, paraffin emulsion and ammonium sulfate as hardener. Samples of these panels were submitted to classical tests, accelerated aging test (V313) and formaldehyde emission (perforator). Panels with higher molar ratios and higher melamine percentages gave higher internal bond values, lower swelling and more resistance on humidity cycling (V313). For formaldehyde emission panels met E1 and E2 specifications however for higher molar ratios higher formaldehyde emissions values obtained and were not influenced by melamine percentages.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>12</b>
3.1	Ureia	12
3.2	Formaldeído	12
3.3	Melamina	13
3.4	Resinas Melamina Ureia Formaldeído	14
3.4.1	Hidrólise	17
3.4.2	Reações de Condensação MF	18
3.5	Resinas Ureia Formaldeído	19
3.5.1	Reações de Condensação UF	20
3.5.2	Razão Molar	23
3.6	Cromatografia de Permeação em Gel (“GPC”)	25
3.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	27
3.8	Mercado de Painéis Reconstituídos	29
3.9	Painéis de Partículas de Média Densidade (MDP)	31
3.9.1	Dimensão e geometria das partículas	34
3.9.2	Aditivos para fabricação	35
3.10	Painel de partículas resistente à umidade	36
3.11	Testes de resistência à umidade x utilização de resinas MUF	37
3.12	Perfil de densidade	39
3.13	Emissão de Formaldeído	40
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>44</b>
4.1	Fabricação das Resinas	44
4.2	Caracterização das Resinas	45
4.2.1	DSC – Calorimetria exploratória diferencial	46
4.2.2	Cromatografia de permeação em gel	47
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho	47
4.3	Espécie, origem e idade das toras	47
4.4	Coleta das partículas	48
4.5	Medição das dimensões, espessura e esbeltez das partículas	50
4.6	Fabricação dos painéis em laboratório	51
4.6.1	Insumos utilizados	51
4.6.2	Processo e condições de fabricação dos painéis em laboratório	52
4.7	Caracterização das propriedades físico mecânicas dos painéis	55

4.7.1	Perfil de Densidade (IMAL DPX 200).....	55
4.7.2	Densidade .....	56
4.7.3	Resistência à tração perpendicular.....	57
4.7.4	Resistência à tração superficial .....	57
4.7.5	Teor de Umidade (umidade residual).....	58
4.7.6	Resistência à flexão estática .....	58
4.7.7	Inchamento em espessura e Absorção por 24 h.....	59
4.7.8	Determinação da resistência à umidade .....	59
4.8	Teor de emissão de formaldeído (Método Perforator).....	61
4.9	Análise Estatística (propriedades físico-mecânicas) .....	62
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>63</b>
5.1	Caracterização das resinas .....	63
5.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	64
5.3	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	65
5.4	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....	67
5.5	Caracterização das partículas de madeira.....	70
5.6	Caracterização das propriedades físico-mecânicas .....	72
5.6.1	Densidade .....	72
5.6.2	Propriedades Físico-mecânicas.....	73
5.6.3	Resistência à umidade .....	74
5.6.4	Perfil de densidade .....	79
5.7	Teor de emissão de formaldeído – Perforator.....	83
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>87</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de painéis reconstituídos.....	29
Tabela 2 – Fabricantes de painéis MDF e MDP no Brasil. ....	31
Tabela 3 – Delineamento experimental para fabricação das resinas experimentais.....	45
Tabela 4 - Especificações das resinas experimentais. ....	51
Tabela 5 - Especificações da emulsão de parafina. ....	51
Tabela 6 - Parâmetros de Processo para encolagem e formação.....	52
Tabela 7 - Parâmetros de processo para prensagem (ciclo de prensagem). ....	54
Tabela 8 - Caracterização das resinas.....	63
Tabela 9 - Resultados de calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	65
Tabela 10 - Resultados de cromatografia de permeação em gel .....	66
Tabela 11 - Relação FTIR com os grupos funcionais.....	69
Tabela 12 - Caracterização das partículas de madeira. ....	71
Tabela 13 - Densidades dos painéis anteriormente aos ensaios. ....	72
Tabela 14 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis. ....	73
Tabela 15 – Inchamento e tração perpendicular dos painéis após teste cíclico. ....	75
Tabela 16 - Resultados do Perfil de Densidade. ....	80
Tabela 17 - Emissão de Formaldeído (Teste Perforator) .....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação da fabricação de uréia .....	12
Figura 2 - Síntese do Metanol e Oxidação para obtenção de Formaldeído.....	13
Figura 3 - Síntese da melamina a partir da uréia. ....	13
Figura 4 - Reação de síntese da resina MUF .....	16
Figura 5 - Reação de metilolação da melamina com formaldeído .....	18
Figura 6 - Reação de condensação dos metilóis melamina .....	18
Figura 7 - Reação de metilolação e condensação da resina uréia formaldeído.....	22
Figura 8 - Fluxograma do processo de fabricação de painéis de partículas. ....	33
Figura 9 - Variáveis envolvidas na fabricação de painéis de partículas.....	34
Figura 10 - Balão volumétrico e acessórios utilizados para produção das resinas. ....	44
Figura 11 - Equipamento DSC. ....	46
Figura 12 - Equipamento de cromatografia de permeação em gel. ....	47
Figura 13 - Ponto de coleta no fluxograma de encolagem. ....	48
Figura 14 - Detalhe da geração de partículas. ....	49
Figura 15 - Peneiras de granulometria. ....	50
Figura 16 - Medição da espessura da partícula. ....	50
Figura 17 - Encolagem e Formação do colchão.....	53
Figura 18 - Prensagem .....	54
Figura 19 - Diagrama de corte dos corpos de prova. ....	55
Figura 20 - Analisador de perfil de densidade IMAL DPX 200 e detalhe da medição. ....	56
Figura 21 - Medição da largura para cálculo da densidade. ....	56
Figura 22 - Ensaio de Resistência à tração perpendicular. ....	57
Figura 23 - Ensaio de Resistência à tração superficial.....	58
Figura 24 - Ensaio de Inchamento e Absorção em 24 h.....	59
Figura 25 - Ciclos do ensaio de resistência à umidade. ....	60
Figura 26- Determinação da emissão de formaldeído (teste perforator).....	62
Figura 27 - Partículas classificadas após teste de granulometria. ....	71

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Produção MDF, MDP e chapas de fibras no Brasil. ....	30
Gráfico 2 - Histórico da emissão de formol dos painéis de partículas. ....	41
Gráfico 3 - DSC das resinas utilizadas. ....	65
Gráfico 4 - Cromatografia de permeação em gel das resinas utilizadas (parte1). ....	66
Gráfico 5 - Cromatografia de permeação em gel das resinas utilizadas (parte 2). ....	67
Gráfico 6 - FTIR (4000 - 500 $\text{cm}^{-1}$ ) das resinas utilizadas. ....	69
Gráfico 7 - FTIR (1800 - 400 $\text{cm}^{-1}$ ) das resinas utilizadas. ....	70
Gráfico 8 - Tração Perpendicular x Razão Molar com teores de melamina em 15%. ....	76
Gráfico 9 - Inchamento x Razão Molar com teores de melamina em 15%. ....	77
Gráfico 10 - Inchamento x Razão Molar com teores de melamina em 5%. ....	77
Gráfico 11 - Tração Perpendicular x Razão Molar com teores de melamina em 5%. ....	77
Gráfico 12 - Inchamento x Teor de Melamina em resinas de razão molar 1,22. ....	78
Gráfico 13 - Inchamento x Teor de Melamina em resinas de razão molar 1,05. ....	78
Gráfico 14 - Perfis de densidade das amostras T1. ....	80
Gráfico 15 - Perfis de densidade das amostras T2. ....	81
Gráfico 16 - Perfis de densidade das amostras T3. ....	81
Gráfico 17 - Perfis de densidade das amostras T4. ....	82
Gráfico 18 - Perfis de densidade das amostras T5. ....	82
Gráfico 19 - Emissão de formol dos painéis x Razão Molar das resinas utilizadas. ....	84

## 1 INTRODUÇÃO

O setor de painéis de madeira reconstituída no Brasil, a partir da instalação da primeira planta de painéis de fibras de média densidade em 1997, apresentou aumento expressivo da produção, incluindo MDP (*Medium Density Particleboard*), MDF (*Medium Density Fiberboard*) e Chapas de fibras (*Hardboard*), conforme relatório da Indústria Brasileira de Árvores IBÁ (2020) passou de 3,5 milhões de metros cúbicos produzidos em 2003 para 8,6 milhões de metros cúbicos produzidos em 2019, alcançando o oitavo lugar no ranking dos países produtores, dos quais aproximadamente 3,2 milhões de metros cúbicos são referentes à produção de painéis de partículas de média densidade, denominado MDP.

Os principais fatores que favorecem a forte expansão do setor são: o aumento da demanda por estes produtos; menor custo de madeira devido a utilização de madeira de reflorestamentos de *Pinus spp* e *Eucalyptus spp* com incrementos médios anuais superiores a 30 m<sup>3</sup>/ha/ano, sendo EUA e Europa inferiores a 15 m<sup>3</sup>/ha/ano; grandes investimentos dos fabricantes de painéis em tecnologia de ponta, como a utilização de prensas contínuas para produção de painéis de partículas (MDP) e fibras (MDF).

Com o aumento da competitividade entre os fabricantes, aumento da demanda e expectativa do mercado, a busca pelo desenvolvimento de produtos com características especiais como a resistência à umidade tornou-se relevante, além de agregar valor ao painel de madeira e possibilitar maior período de utilização, retardando seu descarte, principalmente se utilizado em ambientes ou regiões com alta umidade relativa do ar, vindo de encontro à exigências da sociedade para produtos duráveis e consequentemente mais sustentáveis.

No caso dos painéis de partículas de média densidade (MDP), conforme a NBR 14810 Parte 2: 2018, para um painel ser considerado para uso em condições úmidas P3, ou seja, resistente à umidade, o mesmo deve atender resistência específica à tração perpendicular e inchamento após exposição a um severo ensaio de qualidade: (i) imersão em água, (ii) freezer e (iii) estufa, repetidamente durante um ciclo de 21 dias. A resistência à umidade também é atendida caso o corpo de prova apresente resistência específica à tração perpendicular após exposição à água em ebulição.

Para atendimento desta característica de resistência à umidade, é necessário relativo aumento nos custos de produção, principalmente devido à utilização de resinas especiais, normalmente a base de melamina uréia formaldeído (MUF), e variáveis de processo diferenciadas, como redução da produtividade, pois é necessário aumento no tempo de prensagem e aumento das dosagens de insumos. Nas indústrias, os impactos do custo aplicado (R\$/m<sup>3</sup>) no MDP resistente a umidade são de 25 a 40% maiores, comparado a um produto “standard” fabricado com resina padrão ureia formaldeído (UF), em decorrência do aumento de 15 a 30% na dosagem de resina e o preço da resina impactado em 15 a 40% a mais, dependendo do teor de melamina utilizado.

Neste contexto, o estudo da influência do teor de melamina e razão molar das resinas MUF nas propriedades físico mecânicas, bem como as demais variáveis envolvidas nos diversos ensaios de resistência à umidade conforme NBR 14810:2018 se torna relevante para quesitos de (i) maior sustentabilidade, devido redução do consumo de resinas amínicas; (ii) reduções de custo de processo; (iii) aumento da produtividade e (iv) desenvolvimento de novos produtos com baixa emissão de formaldeído.

No Brasil, em meados de 2010 durante a elaboração da primeira norma brasileira de painéis de partículas de média densidade (MDP), devido à mudanças em regulamentações e normas internacionais de emissão de formaldeído, foi iniciada discussão sobre controle e redução dos limites de emissão de formaldeído dos painéis reconstituídos. As discussões no comitê técnico resultaram em ações efetivas, inicialmente em 2013 com a publicação da NBR 14810 para painéis de partículas de média densidade, eliminando a classificação E3 (emissão >30 mg), criação do Programa Setorial de Qualidade de Painéis de Madeira (PSQPM) que através de laboratório independente controla trimestralmente a emissão de formaldeído dos painéis, e em 2019 a redução do limite máximo da classificação E2 para 20 mg. Além disso, à partir de 2014 se intensificou a exportação de painéis de madeira, principalmente para países que exigem emissões de formaldeído inferiores a 8 mg (classificação E1) utilizando a metodologia *perforator*.

Esta redução da emissão de formaldeído nos painéis acarreta em redução significativa das razões molares finais das resinas utilizadas, ou seja, redução da

quantidade de formaldeído utilizado nas fórmulas, o que impacta diretamente na reatividade da resina, dosagens utilizadas, tempos de prensagem e propriedades do painel. Portanto, o presente trabalho além dos impactos abordados anteriormente relacionados ao teor de melamina, também avaliará os impactos da razão molar final das resinas e consequente emissão de formaldeído nas propriedades físico mecânicas e de resistência a umidade dos painéis.

A opção pela fabricação de painéis de laboratório utilizando partículas de madeira, ao invés de fibras, se justifica principalmente pela maior similaridade entre o processo de encolar partículas secas utilizado no laboratório com o processo industrial, uma vez que no Brasil não existem equipamentos disponíveis para encolagem de fibras úmidas em escala laboratorial. Porém, o presente trabalho apresenta o diferencial de desempenho das resinas avaliadas e nas devidas proporções pode ser utilizado como referência para utilização de fibras, uma vez que painéis MDF resistentes à umidade também são comercializados.

Considerando os itens abordados acima, o trabalho se justifica na busca do percentual de melamina e razão molar ideais para uma determinada emissão de formaldeído e resistência à umidade especificada, possibilitando com base nos resultados obtidos nos experimentos, uma análise de custo e viabilidade dos produtos.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foi avaliar, conforme NBR 14810-2:2018, as propriedades físico-mecânicas, resistências à umidade e emissão de formaldeído de painéis de partículas de média densidade fabricados a partir do gênero *Pinus spp*, utilizando cinco resinas base melamina ureia formaldeído (MUF) produzidas e analisadas em laboratório, com diferentes razões molares e teores de melamina.

Desta forma, o trabalho previu os seguintes objetivos específicos:

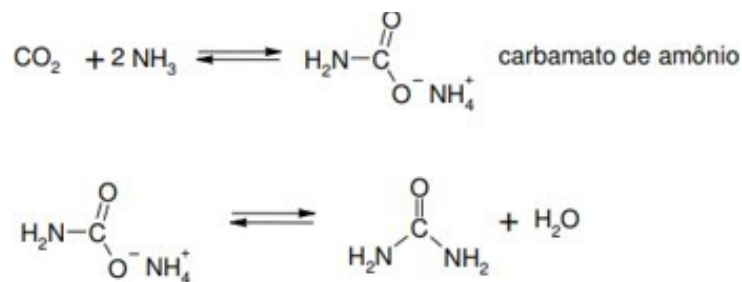
- Produzir, estudar e comparar resinas melamina ureia formaldeído com diferentes teores de melamina e razões molares;
- Determinar as dimensões das partículas de *Pinus spp* e as condições do ciclo de prensagem;
- Avaliar a qualidade dos painéis através de ensaios previstos em normatização vigente (NBR 14810-2:2018), incluindo a avaliação da densidade através de método de ensaio não destrutivo para obtenção dos perfis de densidade;
- Determinar o teor de melamina e razão molar ideais que proporcionem aos painéis atender as especificações de resistência a umidade e emissão de formol conforme classificação P3 da NBR 14810-2:2018.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ureia

Segundo Meyer (1979), a ureia foi descoberta por Hilaire Rouelle em 1773 e foi sintetizada pela primeira vez em 1828 por Friedrich Wohler, através do aquecimento do cianato de amônio conforme Figura 1, o que representou um marco para a ciência, pois foi a primeira vez que uma molécula produzida por organismos vivos foi preparada em laboratório. Oficialmente denominada como diaminometanal, é um composto orgânico cristalino, incolor, de massa molar 60,07g/mol, densidade de  $1,33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  e PF de  $132,7^\circ\text{C}$ . Os empregos mais importantes da uréia são em fertilizantes sólidos com alto nitrogênio, no suplemento de rações, em plásticos em combinação com formaldeído e o furfural, e usada extensamente como adesivos.

Figura 1 - Reação da fabricação de uréia.



Fonte: Meyer (1979).

#### 3.2 Formaldeído

Segundo Walker (1944), Butlerov descobriu o formaldeído em 1859, quando tentava preparar metilenoglicol. O formaldeído trata-se de um aldeído geralmente utilizado em solução aquosa, chamada de formalina em concentrações que geralmente variam de 37% a 50% de formaldeído, mais 8 a 15% de metanol utilizado como estabilizante.

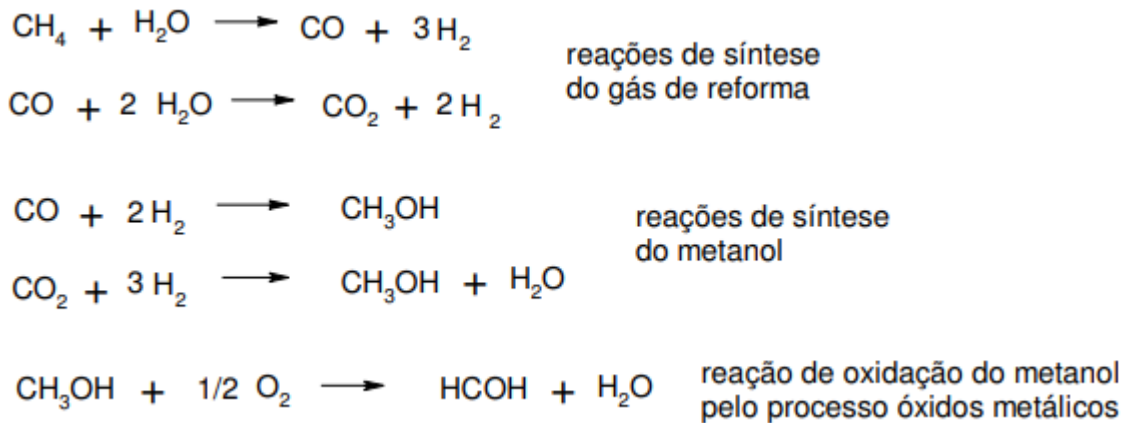
De acordo com Artner (2020) citando Dorieh et al. (2018) e Coelho (2009), a maior parte da produção deste reagente é destinada a produção de resinas, sendo o formaldeído, também denominado formol ou metanal, podendo ser obtido pela oxidação do metanol. O método desenvolvido por Hofmann em 1867 é um dos principais modelos de obtenção de formaldeído, que ocorre através da passagem de vapor de metanol e ar sobre uma espiral de platina quente. Atualmente são



considerados dois processos industriais principais para a produção de formaldeído: (i) por oxidação do metanol na presença do catalisador de ferro-molibdênio; (ii) por desidrogenação através de um catalisador de prata para sua produção na forma gasosa e ausente de água.

Em resumo e conforme Figura 2, o metanol vaporizado passa através de um leito catalítico contendo prata metálica ou ferro-molibdênio, onde ocorre a reação exotérmica e então o gás formaldeído gerado é absorvido em água.

Figura 2 - Síntese do Metanol e Oxidação para obtenção de Formaldeído.



Fonte: Walker (1944) adaptado por Lessmann (2008).

### 3.3 Melamina

Segundo Skeist (2012), a melamina é a mais importante das matérias - primas na produção da resina melamina-formol e melamina ureia formaldeído, sendo descoberta em 1834 por Liebig. O processo de fabricação é por aquecimento da ureia em alta pressão formando: a melamina, amônia e dióxido de carbono, como segue a reação explicitada na Figura 3:

Figura 3 - Síntese da melamina a partir da uréia.



Fonte: Skeist (2012).

### 3.4 Resinas Melamina Ureia Formaldeído

Conforme Pizzi (2003), as resinas melamina-formaldeído (MF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) estão entre os adesivos mais utilizados para painéis de madeira para usos externos/semi-externos e para preparação e colagem de laminados de papel de baixa (BP) e alta pressão (HPL). A maior resistência à água é sua principal característica e que as difere das resinas uréia-formaldeído (UF), porém os adesivos MF apresentam maior valor e por este motivo, visando redução de custo, são adicionadas uma maior ou menor quantidade de ureia, transformando as resinas MF em MUF.

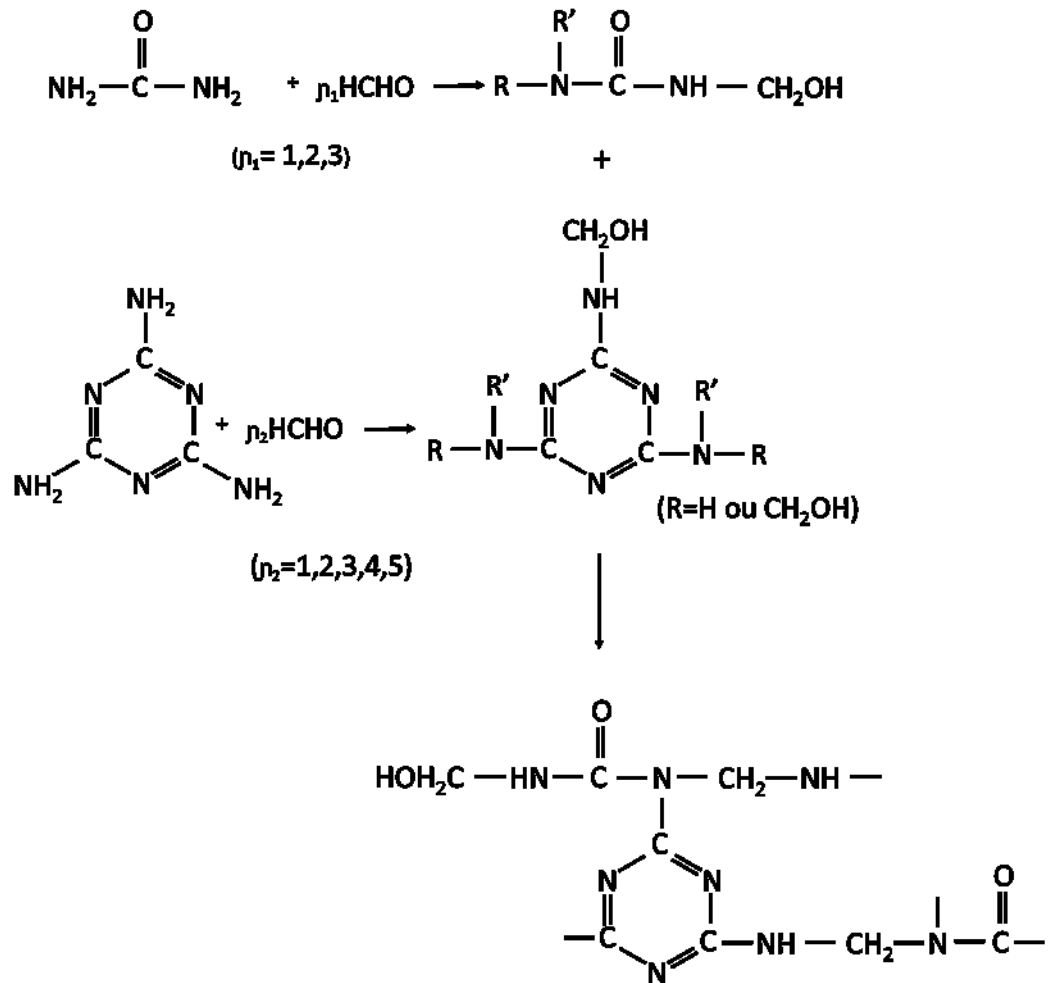
De acordo com Bono (2003), as formulações para síntese de resinas MUF são construídas através da combinação de vários fatores, com destaque para o período de tempo de reação de cada uma das fases, eficiência no controle de pH e temperatura ao longo do processo, razão molar  $F/(U+M)$  e o número de fases onde os compostos amino reagem. A combinação e variação destes fatores produzem diferentes tempos de armazenamento, solubilidade e tempos de cura. Contudo, devido às interações entre os vários fatores fica difícil alcançar propriedades ótimas para uma aplicação específica.

Paiva (2010) descreveu que o método convencional mais utilizado para síntese de resinas UF com adição de melamina é dividido em reação de metilolação, condensação e adição da uréia final. A metilolação é onde ocorre a reação do formaldeído com ureia e melamina em um ambiente de pH alcalino (entre 7,0 e 7,8), sendo ou não totalmente adicionada melamina nesta etapa do processo. A segunda etapa do processo de síntese consiste na sua essência na reação de condensação (polimerização) das metilolureias e metilolmelaminas, sendo esta realizada em condições neutras ou ligeiramente ácidas (entre 5,5 e 7,5). Na terceira etapa a uréia final é adicionada e reage a um pH fracamente alcalino. Shiau (1985), citado por Paiva (2010), estudou a introdução de 2 a 8% de melamina nas resinas UF, podendo esta percentagem ser adicionada em uma ou mais fases. Existem três fases distintas onde se poderá proceder à adição da melamina: na metilolação juntamente com a uréia I, antes ou depois desta, na condensação que precede a uréia II ou simultaneamente com a uréia III na fase final da síntese. Além disso Shiau (1985) demonstrou que a adição da melamina é mais eficiente quando é introduzida na etapa da metilolação.

Segundo Luo et. al (2015), citando Myers e Koutsky (1990), a resina UF tem o problema de emissão do formaldeído, e um método eficaz para reduzir a emissão de formaldeído é reduzindo a razão molar geral de formaldeído / uréia (F / U), porém uma resina UF de baixa razão molar tende a resultar em baixa resistência à água e propriedades de ligação inferiores. Outro método eficaz é a introdução de melamina desenvolvendo uma resina melamina-ureia-formaldeído (MUF), pois a melamina tem uma reatividade maior do que a ureia, e portanto captura mais formaldeído e resulta na redução da emissão de formaldeído dos painéis consolidados, e além disso, aumenta a extensão da reticulação da resina curada elevando a força de ligação, conforme citado por Zhou et al. (2013).

De acordo com Kim et al. (2006), a melamina é adicionada na primeira e / ou terceira etapa para modificar a resina UF para obter diferentes formulações de resina MUF e o mecanismo de síntese da resina MUF é semelhante ao da resina UF. Logo, se a melamina for adicionada na etapa de hidroximetilação alcalina, ela substitui parte da uréia para reagir com o formaldeído para formar várias hidroximetilmelaminas, em seguida, a reação de condensação é realizada em uma condição ligeiramente ácida, que é complexa e envolve a condensação entre hidroximetilmelaminas e / ou hidroximetiluréias. Se a melamina for adicionada na etapa de pós-adição de ureia alcalina, ela reage com o formaldeído livre residual e a reação de condensação é realizada no processo de cura da resina. O esquema de reação da síntese de resina MUF é mostrado na Figura 4. Embora tenham bons atributos de desempenho, as formulações de resina MUF com alto teor de melamina não foram amplamente aplicadas na indústria da madeira por causa do custo mais elevado da melamina comparado com a ureia. Ademais, o alto teor de melamina leva a uma estabilidade limitada da resina MUF devido à baixa solubilidade da melamina.

Figura 4 - Reação de síntese da resina MUF.



Fonte: Luo (2015)

Uma série de trabalhos em resinas UF modificadas com melamina foram relatados por Mao et al. (2013) e revelaram o efeito de grupos éter metileno sobre a força de ligação e a emissão de formaldeído de painéis de partículas. A ligação de amino metileno é suscetível à hidrólise, portanto não estável em relação com a umidade, especialmente em temperaturas elevadas (YAMAGUCHI et al., 1980).

Mao et al. (2013) destacou que a influência da água causa uma degradação da resina UF com efeito devastador quanto maior a temperatura da água na qual os painéis ou as amostras durante o teste são imersas. O diferente comportamento dos painéis em várias temperaturas é a base para os testes padrão, portanto para classificação de linhas de colagem, resinas e produtos de madeira. Estas classificações incluem os requisitos mais baixos (de uso interior) para placas de UF

normalmente produzidas, até placas mais ou menos resistentes à água e às intempéries (teste de ebulição V 100, teste de ciclo V 313) de acordo com as diferentes normas nacionais e internacionais. A resina utilizada tem uma influência crucial nas propriedades dos painéis de madeira produzidos, e dependendo dos vários requisitos, diferentes tipos de resina são selecionadas para uso. Considerando que as resinas UF são principalmente usadas em painéis para uso em condições secas, uma maior resistência à hidrólise pode ser alcançada pela incorporação de melamina e fenol na resina (resinas UF fortificadas com melamina, MUF, MUPF, PMF).

O diferente comportamento e resistência à hidrólise depende do tipo de resina e é com base no nível molecular e a adição de melamina a uma resina UF retarda a queda do pH após a adição do catalisador (HIGUCHI et al., 1979). O tempo de gelificação aumenta com a adição de melamina devido a capacidade tampão do anel de melamina e este comportamento é basicamente independente se a melamina é adicionada à resina UF pouco antes do teste de gelificação ou se for incorporada quimicamente durante o cozimento da resina (DUNKY, 1988).

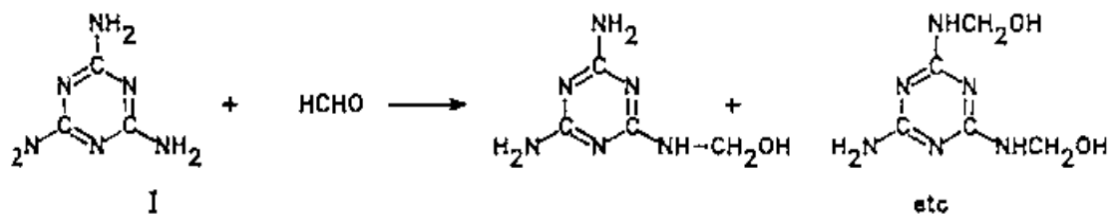
### **3.4.1 Hidrólise**

Conforme Dunky (2002), a adição de melamina a uma resina UF ou o aumento do conteúdo de melamina em uma resina MUF aumenta a estabilidade da resina contra a hidrólise, pois a fortificação da resina UF pela melamina é baseada na estrutura aromática do anel da melamina, que leva a uma estabilização da ligação C-N entre o grupo amida da melamina e o grupo metilol com melhor resistência à hidrólise da ligação C-N entre o anel de melamina e o grupo metilol e a diminuição mais lenta do pH na linha de ligação devido à capacidade tampão da melamina. Esta queda mais baixa do pH, no entanto, também causa uma diminuição da reatividade de endurecimento e, portanto, um aumento do tempo de gel e do necessário tempo de prensa, que também é visto na mudança do pico exotérmico no DSC (TROUGHTON & CHOW, 1975).

### 3.4.2 Reações de Condensação MF

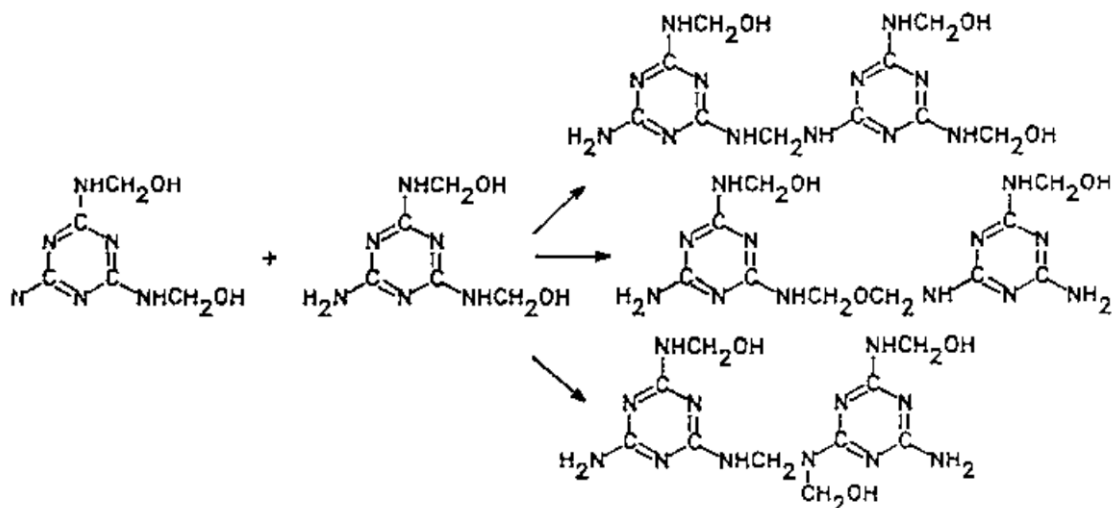
De acordo com Pizzi (2003) a reação de condensação de melamina com formaldeído possui algumas similaridades com a reação do formaldeído com a uréia. Antes da uréia, o formaldeído primeiro ataca os grupos amino da melamina, formando compostos de metilolmelamina. Contudo, a adição de formaldeído à melamina ocorre mais facilmente e completa do que na uréia, o grupo amino da melamina aceita facilmente até duas moléculas de formaldeído, assim a metilolação completa da melamina é possível, o que não ocorre no caso da ureia. Até seis moléculas de formaldeído podem ser ligadas a uma molécula de melamina conforme Figura 5.

Figura 5 - Reação de metilolação da melamina com formaldeído.



Fonte: Pizzi (2003).

Figura 6 - Reação de condensação dos metilóis melamina.



Fonte: Pizzi (2003).

A etapa de metilolação leva a uma série de compostos de metilol com dois a seis grupos metilol. Como a melamina é menos solúvel do que a ureia em água, o estágio

hidrofílico prossegue mais rapidamente na formação da resina MF, portanto intermediários hidrofóbicos na condensação aparecem antes na reação. Outra diferença importante é que a condensação MF e sua cura podem ocorrer não só em condições ácidas, mas também sob condições neutras ou mesmo ligeiramente alcalinas. Conforme demonstrado na Figura 6, o mecanismo da reação de metilol melamina para formar intermediários hidrofóbicos é o mesmo que para resinas UF, com separação de água e formaldeído e as pontes de metileno e éter são formadas e o tamanho molecular da resina aumenta rapidamente e esses produtos de condensação intermediários constituem a maior parte das resinas MF comerciais (PIZZI,2003).

### **3.5 Resinas Ureia Formaldeído**

Segundo Lessmann (2008) citando Pizzi (2003), as resinas ureia formaldeído (UF) são a classe mais importante e mais utilizada, mundialmente, dentro dos amino adesivos. As vantagens dos adesivos UF são:

- Baixo custo, devido ao baixo custo das suas matérias-primas uréia e formol;
- Boa solubilidade, favorecendo o seu uso na indústria madeireira;
- Alta velocidade de cura, em comparação a outras resinas (fenol formaldeído – FF, por exemplo);
- Pouco desenvolvimento de cor, em relação a outras resinas (fenol formaldeído – FF, por exemplo);
- Não inflamáveis, pela presença de nitrogênio.

De acordo com Pizzi (2003), as resinas amínicas termofixas produzidas à partir da ureia são formadas por polimerização de condensação. A uréia reage com o formaldeído, o que resulta na formação de compostos de metilol e a reação posterior e a eliminação simultânea de água leva à formação de condensados de baixo peso molecular que ainda são solúveis, então os produtos de alto peso molecular são obtidos por condensar ainda mais os condensados de baixo peso molecular. A maior desvantagem das resinas amínicas é a deterioração de suas ligações causada pela água e umidade, que ocorre devido a hidrólise de sua ligação aminometilênica.

Portanto, adesivos UF puros são usados apenas para aplicações em painéis de uso interno.

Segundo Ayrilmis e Nemli (2017), os adesivos uréia formaldeído (UF) têm desvantagens em termos de baixa resistência à água, tração perpendicular e emissão de formaldeído. A ureia, no adesivo UF curado, é facilmente dissolvida em água e este fenômeno é atribuído à reversibilidade da ligação aminometileno, o que também explica a baixa resistência de UF contra a influência da água e umidade, especialmente em altas temperaturas, portanto a razão molar de formaldeído / uréia afeta significativamente as propriedades físicas e mecânicas dos painéis.

### 3.5.1 Reações de Condensação UF

Segundo Artner (2020) citando Dorieh et al. (2018), a reação entre ureia e formaldeído é dividida em dois estágios, primeiro a formação alcalina de monometilol ureia (MMU), dimetilólureia (DMU) e trimetiloluréia (TMU) ou também chamada de hidroximetilação, e segundo, a etapa de condensação. Nesta primeira etapa, o formaldeído também pode reagir com grupo hidroximetil já formados, neste caso haverá a produção de hemiformais oligoméricos, como indicado na Figura 7. Durante a primeira etapa, a adição de formol pode ocorrer de duas formas:

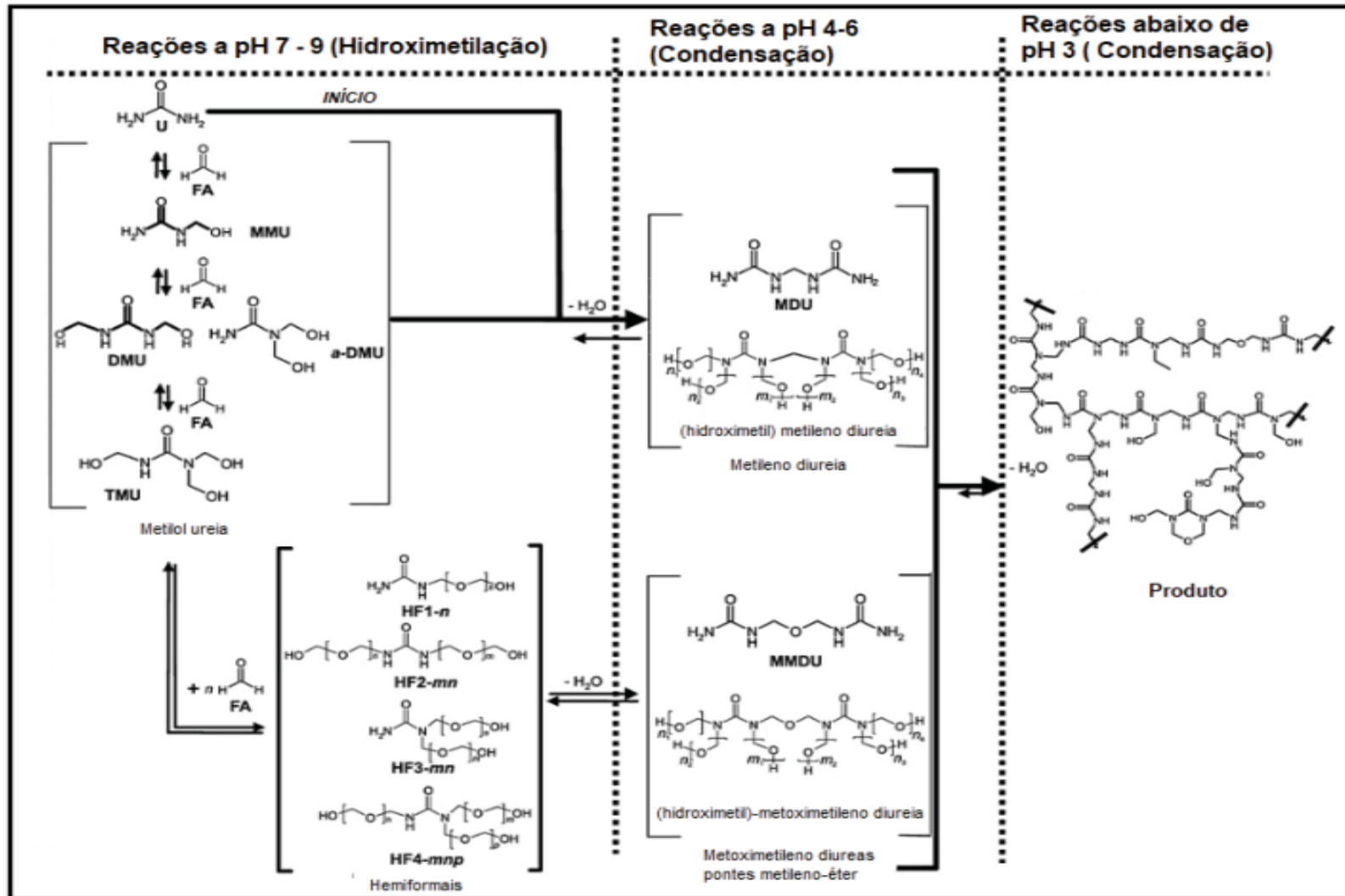
- Adição de solução aquosa chamada formalina
- Adição de concentrado ureia formaldeído (CUF). Porém, painéis onde se é utilizado resina somente a base deste concentrado (CUF) apresentaram piores resultados em testes mecânicos quando comparados com resinas sintetizadas somente a base de formalina.

De acordo com Artner (2020), citando Steinhof et al (2014) e Walker (1944), a segunda etapa de síntese consiste na condensação ácida. Quando realizada via metilóis ou pela formação de metilol uréia, irá formar pontes metilênicas. Nesta etapa a condensação pode ser monitorada pelo aumento de viscosidade, formaldeído livre ou miscibilidade em água. Já o mecanismo final que envolve as propriedades do produto ainda não é completamente entendido. O primeiro motivo é devido à ureia possuir propriedades polidentadas, ou seja, a formação de intermediários cresce exponencialmente de acordo com a taxa de conversão em que a ureia e o formaldeído



estão combinados. Outro fator que agrega complexidade ao sistema é que ele apresenta reação em equilíbrio entre o formaldeído e a água, que está ligado ao formaldeído monomérico, sendo as espécies reativas em ambos sistemas.

Figura 7 - Reação de metilolação e condensação da resina uréia formaldeído.



Fonte: Artner (2020) adaptado de Steinhof (2014).

### 3.5.2 Razão Molar

Segundo Dunky (1998), as resinas UF consistem em dois monômeros, a ureia e o formaldeído. Com a necessidade de diminuir a emissão de formaldeído dos painéis reconstituídos, a razão molar (mols de formol)/(mols de ureia) das resinas foi completamente alterada durante as últimas duas décadas. No entanto, esta alteração impacta diretamente nas propriedades e desempenho das resinas, mas por outro lado, o desenvolvimento de novas fórmulas das resinas UF de baixa emissão, alcançou praticamente as mesmas características de desempenho de muitos anos atrás, mas com menor teor de formaldeído, proporcionando uma menor emissão nos painéis.

As principais diferenças entre as resinas UF com alto e baixo teor de formaldeído, são a reatividade da resina devido ao conteúdo diferente de formaldeído livre de um lado e o grau de reticulação na rede curada do outro lado. O grau de reticulação é diretamente correlacionado à razão molar dos dois componentes durante a condensação. Levando em consideração de que uma cadeia UF linear ideal tem uma razão molar de 1,0, assumindo que não há pontes éter, nenhum grupo de metilol ramificado não reagido, nenhum outro desperdício de formaldeído, além do pequeno o excedente da razão molar acima da igualdade representa a reticulação. Na prática, este cálculo não é realmente exato, porque sempre há pontes de éter e alguns grupos metilol não reagidos na resina, mesmo após o endurecimento. Esta não é apenas uma questão de procedimento de cozimento adequado, mas também um questão simples da mobilidade das moléculas individuais com massas molares já maiores durante a reação de endurecimento e, portanto, muitas vezes uma questão de impedimento estérico, o que torna algumas reações impossíveis.

Segundo Dunky (1985) quanto maior a razão molar F/U, maior é o teor de formaldeído livre na resina e em uma escala aproximada, o conteúdo de formaldeído livre em uma resina UF simples é de aproximadamente 0,1% em  $F/U = 1,1$  e 1% em  $F/U = 1,8$  diminuindo com o tempo devido ao envelhecimento das reações nas partes que consomem formaldeído livre das resinas.

Para Käsbauer et al. (1976) a determinação do formaldeído livre requer condições exatas para evitar qualquer clivagem de formaldeído sendo, o conteúdo de formaldeído livre é apenas um número estimado.

Segundo Dunky (1998), deve-se considerar que não é nem o teor de formaldeído livre em si, nem a razão molar, que eventualmente deve ser tomado como o decisivo e único critério para a classificação de uma resina referente à posterior emissão de formaldeído dos painéis produzidos, pois a composição da mistura de cola, bem como os vários parâmetros do processo durante a produção do painel, determinam a emissão de formaldeído. Dependendo do tipo de painel e processo, pode-se utilizar resina com razão molar F/U = 1,03 para um baixo conteúdo de formaldeído livre, às vezes o uso de uma resina com uma razão molar mais alta por exemplo F/U = 1,10 e a adição de um sequestrante de formaldeído dará melhores resultados. Descobrir qual destas possíveis formas serão as melhores na prática, só será possível em cada caso, por tentativa e erro.

Em testes realizados, Ayrilmis e Nemli (2017) demonstraram que, quando a razão molar de formaldeído foi aumentada no adesivo, todas as propriedades dos painéis melhoraram quanto mais alta a emissão de formaldeído. Os autores destacaram que a razão molar de formaldeído-uréia afeta significativamente o desempenho da ligação entre as partículas dos painéis e as principais diferenças entre os painéis produzidos com adesivos de ureia formaldeído com alto e baixo conteúdo de formaldeído são devido à sua reatividade como consequência do conteúdo de formaldeído livre e seu grau de reticulação na resina curada. O aumento da reatividade e reticulação do adesivo e a taxa de endurecimento em adesivos de maior razão molar de formaldeído / uréia resulta em uma estrutura do painel mais compacta. Por este motivo, aumenta as propriedades mecânicas, diminui o inchamento em espessura e absorção de água e melhora a rugosidade da superfície devido ao alto grau de reticulação e a entrada de água no painel é restrita. Não há pontes de éter, ramificação não reagida no local de grupos metilol e nenhum outro formaldeído livre no adesivo de baixa razão molar, porém aumentando a razão molar formaldeído / uréia aumenta a emissão de formaldeído dos painéis, e isso é devido ao maior teor de formaldeído livre no adesivo.

### 3.6 Cromatografia de Permeação em Gel (“GPC”)

Para o autor, a cromatografia de permeação em gel é de extrema importância quando utilizada para se avaliar e comparar os polímeros formados nas resinas de forma quantitativa, ou seja, observar através da distribuição dos pesos moleculares, o tamanho das cadeias poliméricas formadas, principalmente durante a condensação. Pois dependendo do tipo de aplicação da resina, é possível estabelecer o tipo de condensação necessária para se obter uma distribuição de pesos moleculares específica. Sem este ensaio, a avaliação do tamanho do polímero obtido é apenas estimada e restrita aos parâmetros durante a fabricação como razão molar inicial, tempo de condensação, temperatura, pH, além da viscosidade de corte após condensação e viscosidade final da resina.

Pizzi (2003) descreveu que a metodologia de cromatografia de permeação em gel determina a distribuição de peso molecular através da divisão das moléculas de acordo com o volume hidrodinâmico, que é proporcional à sua massa molar. A mais importante consideração na cromatografia de resinas de condensação a base de formaldeído é a escolha adequada do solvente, devido à pobre solubilidade das resinas na maioria dos solventes geralmente usados na metodologia GPC.

Conforme Pizzi (2003) esta escolha influencia a solubilidade da resina, o comportamento das colunas cromatográficas e a eficácia da detecção. Para resinas fenólicas de baixa massa molar, o tetrahidrofurano (THF) é um solvente adequado, enquanto para fenólicas de maior massa molar e para resinas MF, a dimetilformamida (DMF) pode ser recomendada, às vezes modificada, por exemplo, pela adição de pequenas quantidades de formiato de amônia ou outros sais como cloreto de lítio. As resinas ureia formaldeído são solúveis apenas em DMF (com algumas porções de massa molar superior não dissolvidas) e dimetilsulfóxido (DMSO), entretanto o DMSO encurta a vida útil das colunas cromatográficas e causa problemas com altas pressões devido à sua maior viscosidade em comparação a outros solventes orgânicos.

Outro problema relatado por Pizzi (2003), com GPC de resinas de condensação é a calibração das colunas, porque nas regiões oligoméricas e poliméricas das resinas, não há compostos com massa molar única e uma estrutura molecular clara disponíveis, substâncias semelhantes ou quimicamente relacionadas devem ser usadas como padrões de calibração.

Minopoulou et al. (2003) utilizaram a metodologia de cromatografia de permeação em gel para determinar a influência do pH e temperatura de condensação nos pesos moleculares médios de resinas ureia formaldeído. Os maiores pesos moleculares corresponderam à resinas preparadas em pH ácido e se tornam mais estendido pelo aumento da temperatura de reação. Os resultados de baixo peso molecular foram atribuídos a metilolureias que foram mais evidentes em resinas preparadas em pH alcalinos e neutros e não foram afetados pelo aumento da reação temperatura (de 75°C a 90°C). As moléculas com massas molares maiores foram observadas apenas em pH ácido (5,5) e com aumento da temperatura de reação.

Segundo Minopoulou et al. (2003) os adesivos UF comerciais são resinas de baixa viscosidade que contém grupos terminais de metilol através dos quais a reação de cura prossegue. O peso molecular da resina pode variar de algumas centenas a alguns milhares, com uma ampla variedade de tamanhos moleculares. Na fabricação de painéis de madeira, o controle do tamanho molecular médio é essencial, uma vez que afeta a viscosidade, propriedades reológicas da resina, comportamento de umedecimento e penetração na superfície da madeira. Resinas preparadas em temperaturas de reação mais altas (90°C) e valores de pH ácido (5,5) mostram graus de condensação, resultando em moléculas com massas molares mais altas e produzem mais grupos amida substituídos em N, N que são responsáveis pela formação de redes tridimensionais, enquanto resinas preparadas em pH ligeiramente ácido ou alcalino (7,5 e 6,5) consistem principalmente de moléculas de baixo peso molecular.

Braun e Bayersdorf (1980) monitoraram o crescimento de produtos de reação uréia-formaldeído usando gel cromatografia de permeação. Eles usaram polivinil gel de acetato e misturas de DMF / DMSO para investigar o influência do pH e da razão molar F / U na distribuição de peso molecular e relataram que as condições de reação ácida foram mais eficazes do que a catálise alcalina.

Kumlin e Simonson (1981) também utilizaram cromatografia de permeação em gel para avaliar a distribuição dos pesos moleculares sob a influência do pH, temperatura e razão molar F / U. Eles mostraram que a formação de compostos de oximetilendiureia foi favorecido em pH alcalino e aumentado com o acréscimo de pH de 8,0 a 9,4, enquanto a formação de compostos diuréia contendo uma ponte de

metileno foi fortemente favorecido quando a mistura de reação foi tornada ácida e aumentou com a diminuição do pH de 5,1 para 3,5.

Lei et al. (2006) utilizaram cromatografia de permeação em gel para analisar resinas PMUF e MUF em diferentes estágios durante a fabricação e durante o envelhecimento. Foi observado o desenvolvimento e variação das frações de massa molecular, a partir das quais dependem o desempenho e outros parâmetros de resina.

### **3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

Segundo o autor, a calorimetria exploratória diferencial é utilizada principalmente para uma avaliação mais completa da reatividade das resinas, pois apenas com o tempo de gelificação não é possível comparar formulações de maneira conclusiva. A calorimetria exploratória diferencial fornece parâmetros mais completos para avaliarmos se uma resina é mais reativa que outra, mesmo para tempos de gelificação iguais, pois o equipamento fornece informações como: (i) temperatura que o processo de cura foi iniciado; (ii) temperatura necessária para o pico de cura da resina; (iii) energia específica necessária para cura da resina.

De acordo com Pizzi (2003), a análise térmica diferencial é uma técnica pela qual as transições de fase ou reações químicas são observadas através do calor absorvido ou desenvolvido e é especialmente adequada para o estudo de mudanças estruturais em um adesivo sólido em temperaturas elevadas. A diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência inerte é monitorada enquanto ambos estão sujeitos a um aumento linear da temperatura ambiente. Os resultados quantitativos podem ser obtidos convertendo o compartimento da amostra de um analisador de diferencial térmico em um calorímetro diferencial.

Segundo Prime (1981), nesta configuração, a amostra e a referência são aquecidas diretamente com bobinas de aquecimento separadas. Uma bobina de aquecimento faz com que a temperatura do material de referência aumente a uma taxa constante e uma segunda bobina de aquecimento é colocada na amostra. A amostra e a referência são mantidas em temperaturas iguais e quando uma mudança de fase ou perda de peso ocorre, a amostra e a temperatura de referência tornam-se ligeiramente diferentes, o que gera uma corrente no sistema de termopar, medindo a

diferença de temperatura entre as duas células. A corrente ativa um relé, fazendo com que a energia extra seja direcionada para a célula na temperatura mais baixa. Então, as temperaturas das células de referência e da amostra são mantidas virtualmente iguais. A quantidade de energia elétrica usada no aquecimento da amostra e da referência é medida com precisão e desta forma é convertida em número de calorías usado no aquecimento das células. As alterações endotérmicas são registradas como entrada de calor na amostra e as alterações exotérmicas como entrada de calor na referência.

Segundo Pizzi (2003), muitas informações sobre ordenação molecular podem ser obtidas a partir do DSC, incluindo a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), calor de fusão e entropia de fusão. O comportamento de fusão no DSC permite uma determinação da extensão da cristalinidade. O DSC é a técnica mais utilizada na medição de calor das reações para os tipos de polimerização, porque fornece uma medida quantitativa e da taxa de reação de cura, pois todos os adesivos termofixos liberam calor durante a cura.

Chen e Xiao (2017) aplicaram calorimetria exploratória diferencial (DSC) para investigar o comportamento da resina uréia formaldeído (UF) e a pré-cura afetada por diferentes temperaturas. Os resultados indicaram que o tempo de cura diminuiu com o aumento de temperatura e em temperatura isotérmica, as curvas DSC da resina UF de pré-cura mudaram para menor tempo, a conversão aumentou com o aumento da temperatura. Na digitalização dinâmica, com o grau de pré-cura aumentando, as curvas DSC mudaram para temperatura mais baixa, enquanto o início e o pico de temperatura diminuíram devido ao aumento do grau de reticulação. A energia de ativação diminuiu obviamente em primeiro lugar devido à concentração e reatividade dos reagentes e aumentou com a evaporação da água no primeiro estágio e, em seguida, com o aumento do grau de reticulação e a formação da estrutura de rede leva ao aumento do valor de Energia de ativação no segundo estágio, indicando que o comportamento de pré-cura apareceu.

Zhang et al. (2013) utilizando DSC descobriram que a resina MUF com adição de melamina no segundo estágio tinha um baixo grau de reticulação, alta energia de ativação e baixo calor de reação durante o processo de cura.



### 3.8 Mercado de Painéis Reconstituídos

Segundo relatório setorial da Indústria Brasileira de Árvores (IBA, 2020), o Brasil é o 8º maior produtor de painéis de madeira reconstituídos (MDF, MDP, Chapas de fibras) conforme Tabela 1, e produziu em 2019, 8,6 milhões de metros cúbicos por ano.

Para manter a produção são utilizadas, na grande maioria das fábricas, madeiras provenientes de reflorestamentos de *Pinus* e *Eucalyptus* em uma área de aproximadamente 540.000 ha. (IBA, 2020).

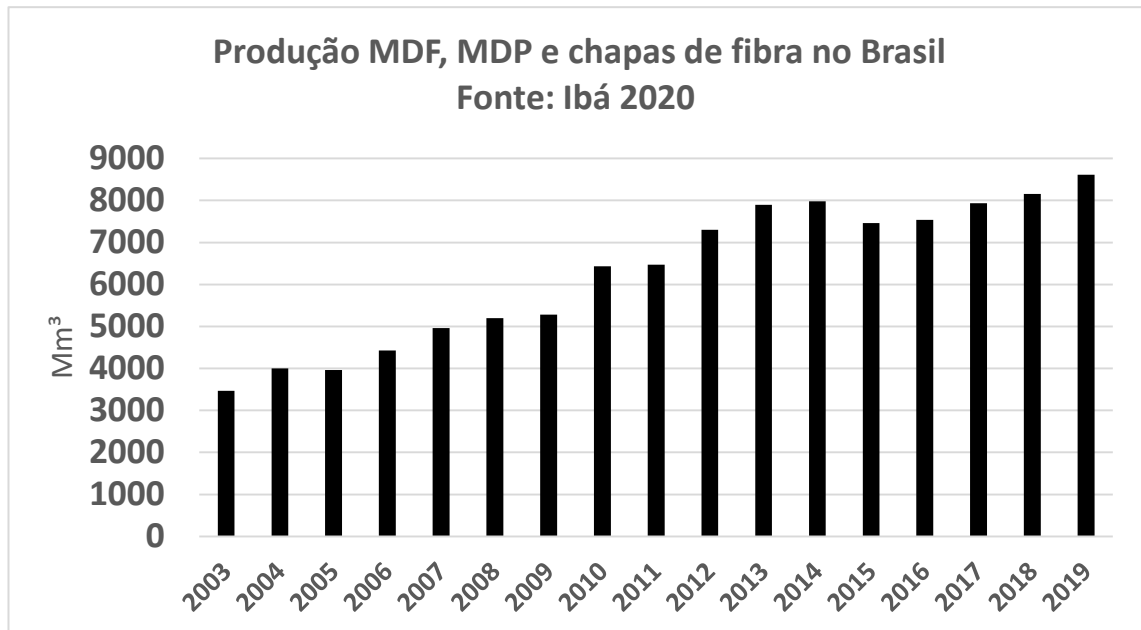
Tabela 1 – Produção de painéis reconstituídos (MDF, MDP e hardboard).

<b>Ranking</b>	<b>País</b>	<b>MMm<sup>3</sup>/ano</b>
<b>1º</b>	China	86,7
<b>2º</b>	Rússia	13,5
<b>3º</b>	Estados Unidos	13,5
<b>4º</b>	Alemanha	12,3
<b>5º</b>	Polônia	11,1
<b>6º</b>	Canadá	9,9
<b>7º</b>	Turquia	9,4
<b>8º</b>	Brasil	8,6
<b>9º</b>	Tailândia	6,9
<b>10º</b>	França	5,2

Fonte: IBÀ (2020).

O crescimento da produção é mais acentuado a partir de 1997, após início da operação da primeira linha produtiva de MDF no Brasil, em Agudos-SP, e principalmente impulsionado pelo aumento da demanda pela indústria de móveis e investimentos em tecnologias de fabricação com a instalação de prensas contínuas com capacidades produtivas superiores a mil metros cúbicos por dia.

Gráfico 1- Produção MDF, MDP e chapas de fibras no Brasil



Fonte: IBA adaptado pelo autor (2020).

Conforme Gráfico 1, em 2014 houve uma estagnação da produção devido à crise econômica, o que gerou mudança na estratégia do setor e aumento significativo das exportações de MDF e MDP, que eram aproximadamente trezentos mil metros cúbicos e atualmente passam de um milhão de metros cúbicos (IBA, 2020).

Atualmente, no território nacional, dez empresas divididas em dezenove localidades são responsáveis por toda produção de MDF e MDP no Brasil conforme Tabela 2, já na produção de OSB existe apenas uma linha produtiva da empresa americana Lousiana Pacific com capacidade para 300 mil metros cúbicos/ano localizada em Ponta-Grossa-PR e para chapas de fibras (“*hardboard*”) apenas Eucatex (Salto-SP) e Brasfibra (Bituruna-PR) totalizam a produção.

A maioria das unidades produtoras de painéis de madeira reconstituída estão situadas nas regiões sul e sudeste do país, principalmente por sua ligação com os polos moveleiros e reflorestamentos ali localizados.

Tabela 2 – Fabricantes de painéis MDF e MDP no Brasil.

<b>Fabricante</b>	<b>Cidade</b>	<b>Linhas de Produção</b>
<b>Arauco S.A.</b>	Ponta Grossa-PR	1 MDF
	Jaguariaíva-PR	2 MDF
	Pien-PR	2 MDF / 1 MDP
	Montenegro-RS	1 MDP
<b>Berneck S.A.</b>	Araucária-PR	1 MDP / 1 MDF
	Curitibanos-SC	1 MDP / 1 MDF
<b>Duratex S.A.</b>	Uberaba-MG	1 MDP / 1 MDF
	Itapetininga-SP	1 MDP / 1 MDF
	Botucatu-SP	1 MDF
	Agudos-SP	2 MDF
	Taquari-RS	1 MDP
<b>Eucatex S.A.</b>	Botucatu-SP	1 MDP
	Salto-SP	1 MDF
<b>Fibraplac S.A.</b>	Glorinha-RS	1 MDP / 1 MDF
<b>Floraplac Ltda</b>	Paragominas -PA	2 MDF
<b>Guararapes S.A.</b>	Caçador-SC	2 MDF
<b>GreenPlac</b>	Água Clara-MS	1 MDF
<b>Placas do Brasil S.A.</b>	Pinheiros- ES	1 MDF
<b>Sudati</b>	Otacílio Costa-SC	1 MDF

Fonte: IBÁ adaptado pelo autor (2020).

### 3.9 Painéis de Partículas de Média Densidade (MDP)

Conforme Iwakiri et al. (2005), os painéis de madeira aglomerada começaram a ser produzidos no Brasil em 1966 pela empresa Placas do Paraná S.A., instalada na cidade de Curitiba-PR. Na condição de um produto novo no mercado brasileiro, o aglomerado passou por períodos de questionamentos, principalmente quanto às limitações técnicas, como alta absorção de água e inchamento em espessura, usinabilidade de bordos e problemas quanto à fixação de parafusos, em muito devido a usos e aplicações indevidas. No decorrer do tempo, foram incorporadas novas tecnologias, como uso de parafina, controle do gradiente de densidade e sistemas de parafusamento mais eficientes, visando minimizar tais problemas.

Conforme Associação Brasileira de Normas Técnicas, a NBR 14810:2006, denominada Chapas de Madeira Aglomerada foi cancelada e substituída inicialmente pela NBR 14810:2013 denominando Painéis de partículas de média densidade e

atualmente está na versão NBR 14810:2018, contendo especificações e metodologias de ensaio norteadas em normas europeias.

Segundo Maloney (1993), o processo de fabricação do painel de partículas pode utilizar diversas matérias primas relacionadas a madeira e que se resumem em utilização de toras ou resíduos de outras fábricas de base florestal. No caso de utilização de toras que podem ser utilizadas com ou sem a presença de casca, elas são reduzidas em cavacos utilizando picadores de tambor (tambor giratório com facas para corte) ou picadores de disco (equipamento com discos providos de facas). Em caso da utilização de resíduos e para redução do tamanho dos cavacos é utilizado o picador de Anel, que transforma cavacos em partículas menores conhecidas como “*flakes*”.

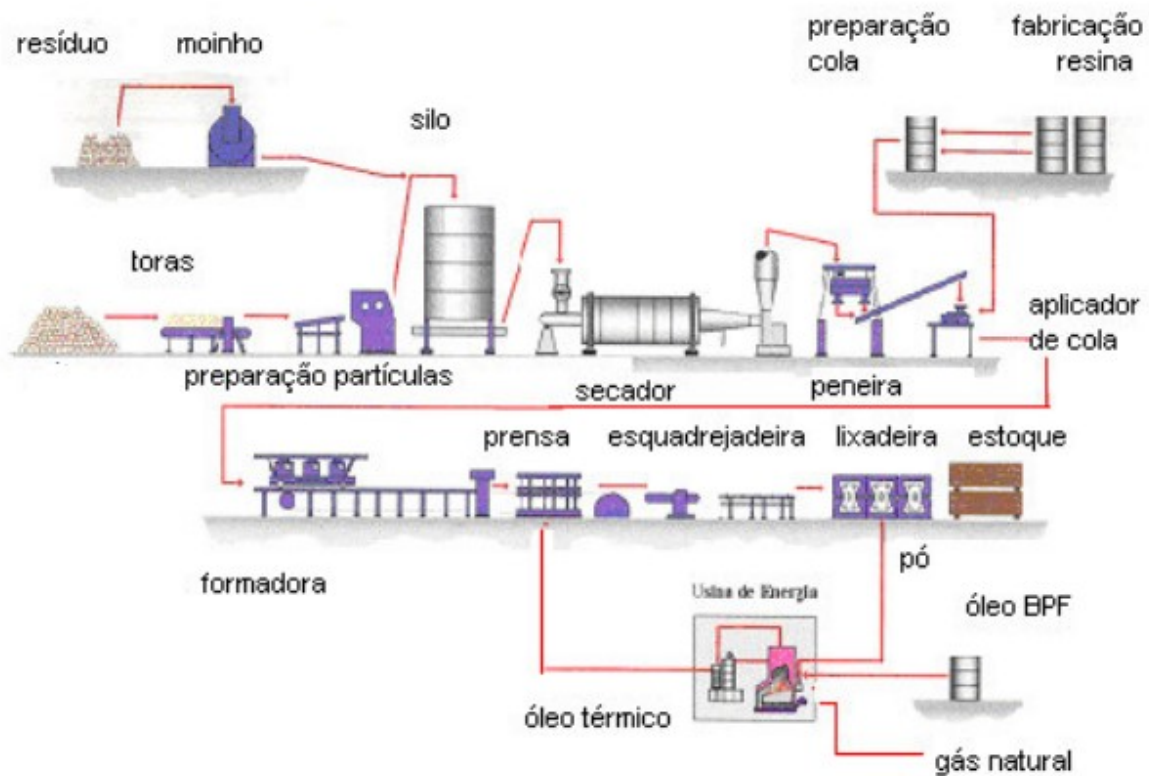
Conforme Moslemi (1974), após etapa de preparação das partículas, ocorre a redução da umidade das partículas de 2 a 4% em um secador rotativo de uma, duas ou três passagens. Após saída do secador as partículas secas são classificadas com diferentes malhas de peneira, principalmente no caso de painel de partículas de três camadas, onde é necessário a classificação das partículas maiores para camada interna (CI) e mais finas para camada externa (CE), sendo esta configuração presente no mercado. Em caso de partículas grandes, estas são reprocessadas para geração de finos para camada externa em moinhos de martelo.

Segundo Chipanski (2006) citando Maloney (1993), o material é transportado até as encoladeiras, onde se aplicam resina, emulsão de parafina, catalisador e água se necessário. Depois da aplicação, o material segue para a estação formadora, onde é disposto formando o colchão. Dependendo do processo, o material assim disposto é compactado na pré prensa e segue posteriormente à prensa. Os sistemas de prensagem podem ser: simples abertura, múltipla abertura e contínuo. Os sistemas mais atuais contemplam o uso de prensa contínua, realidade na maioria das empresas nacionais, e esta tecnologia permite aumento de velocidade da linha, evitando tempos improdutivos, de carregamento, descarregamento, fechamento e abertura das prensas convencionais.

Após a prensagem, os painéis são transportados para um sistema de resfriamento antes da estocagem e, posteriormente, seccionadas em dimensões comerciais e, finalmente, lixadas para remoção de imperfeições, nivelamento de

superfície e ajuste de espessura (CHIPANSKI, 2006). O fluxograma do processo de fabricação padrão de painéis de partículas pode ser observado na Figura 8.

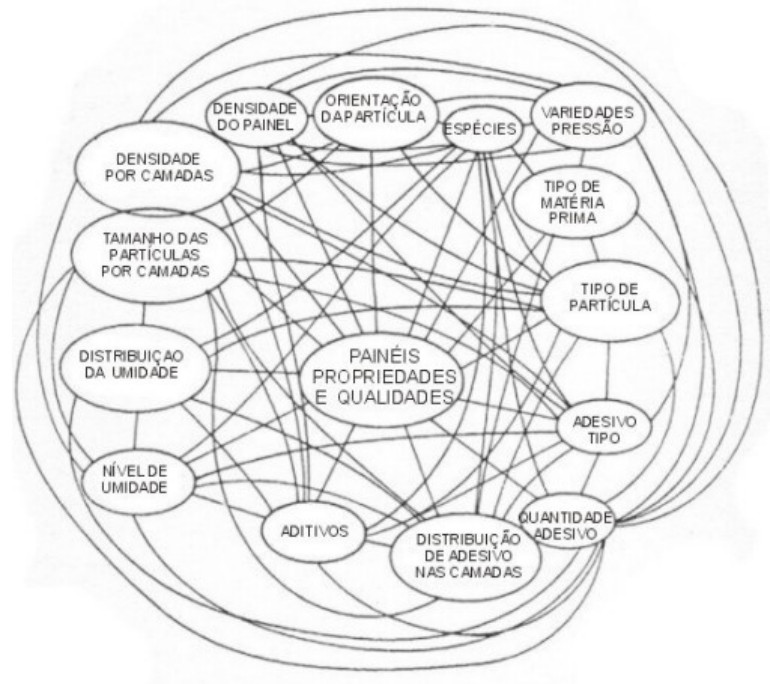
Figura 8 - Fluxograma do processo de fabricação de painéis de partículas.



Fonte: Chipanski (2006)

Segundo Razera (2006) citando Maloney (1993) os principais fatores que afetam as propriedades finais das chapas de partículas são: espécie de madeira, tipo da matéria prima, tipo e característica das partículas, tipo de cola (resina), quantidade e distribuição em camadas, teor de umidade e distribuição, tamanho das partículas, densidade da madeira, orientação das partículas e suas interações. As interações entre os fatores que afetam as propriedades podem ser visualizadas na Figura 9.

Figura 9 - Variáveis envolvidas na fabricação de painéis de partículas.



Fonte: Maloney (1993).

### 3.9.1 Dimensão e geometria das partículas

Conforme Iwakiri (1989), os elementos dimensionais das partículas são: comprimento, largura e espessura. A razão entre o comprimento e espessura é denominada razão de esbeltez e é um parâmetro de grande importância, pois a razão de esbeltez está diretamente relacionada a área de contato entre as partículas no painel e o consumo relativo de resina. Industrialmente e para condições mercadológicas atuais, são utilizadas partículas de dimensões maiores na camada interna e partículas menores, ou finos, na camada externa. A utilização de finos na superfície dos painéis objetiva conferir ao painel melhor acabamento superficial, visando principalmente melhorar as condições de aplicação de materiais de revestimento (TRIANOSKI, 2010 citando IWAKIRI et al., 2005).

Trianoski (2010), citando Matos (1988), destacou a importância da geometria das partículas no processo, mencionando que este fator representa uma função particular, permitindo ou dificultando a transferência de calor através da espessura do painel submetido à prensagem.

Kelly (1977) relatou que a geometria das partículas é um parâmetro importante na produção de painéis de partículas. As dimensões têm que ser controladas para se obter maior homogeneidade, que irá influenciar na área da superfície específica e, por consequência, no consumo de adesivo e nas propriedades dos painéis.

Para Maloney (1993) e Moslemi (1974), partículas de tamanhos menores requerem maior quantidade de resina para sua perfeita encolagem, uma vez que estas partículas apresentam maior área específica exposta. Para os mesmos autores, com a utilização de uma mesma quantidade de adesivo, painéis com partículas maiores apresentarão maiores valores de ligação interna, devido à maior quantidade de resina por unidade de área específica.

Segundo Bodig e Jaine (1982), citado por Peixoto & Brito (2000), das inúmeras variáveis que influem sobre as propriedades mecânicas das chapas de partículas as dimensões e a forma das partículas é uma das mais importantes.

De acordo com Michaque (1992), citado por Peixoto e Brito (2000), a geometria de partículas é um dos fatores básicos determinantes das propriedades e características das chapas, juntamente com espécies da madeira, tipo e quantidade de resina e outros aditivos.

Peixoto & Brito (2000) avaliaram a granulometria de partículas de madeira de *Pinus* em combinação com adesivos industriais e concluíram que as partículas de menor granulometria possibilitaram a produção de chapas com melhor ligação interna, enquanto que as partículas de maior granulometria geraram chapas mais resistentes à flexão estática.

### **3.9.2 Aditivos para fabricação**

Segundo Iwakiri (2005), os aditivos químicos são produtos químicos incorporados nas partículas de madeira durante o processo de aplicação do adesivo, com a finalidade de melhorar algumas propriedades específicas dos painéis, como:

- **Catalisadores**

Produtos como cloreto de amônia e sulfato de amônia, adicionados na resina uréia-formaldeído, com a função de reativar a pré-condensação e aumentar a velocidade de polimerização e cura da resina. O uso destes agentes reduz o pH da

resina, tornando o meio mais ácido e tendo a ação de endurecimento por combinação com o formaldeído livre (IWAKIRI, 2005);

- Emulsão de parafina

Aplicada na proporção de até 1% de sólidos baseado no peso seco das partículas, com a finalidade de reduzir a higroscopicidade das partículas de madeira e melhorar a estabilidade dimensional dos painéis (IWAKIRI, 2005);

Xu et al. (2009) observaram que dosando até 1,75% de parafina em painéis de partículas houve menor absorção de água, porém, acima de 1% não ocorreu ganho significativo de estabilidade, além disso, foi percebida perda de tração perpendicular com aumento da dosagem de parafina.

### 3.10 Painel de partículas resistente à umidade

Conforme Mantanis et. al (2017) e NBR 14810:2018, no mercado europeu e brasileiro existe um tipo importante de painel denominado “*particleboard*” resistente à umidade e conforme a norma brasileira, chamado de painel de partículas de média densidade para uso em condições úmidas. Normalmente, esses painéis são pigmentados na cor verde, para diferenciar dos painéis *standard*. Existem requisitos rígidos para placas resistentes à umidade, em acordo com as exigentes aplicações do usuário final.

Segundo as normas, os testes principais atualmente válidos para Europa e Brasil para considerar painéis para uso em condições úmidas e resistente à umidade são:

- Opção 1 (teste cíclico EN 321:2002 e NBR 14810-2:2018), frequentemente chamado de 'V313'. Este teste de envelhecimento acelerado requer a medição da ligação interna do painel (tração perpendicular), e o inchamento em espessura do painel, após um teste cíclico (sendo 3 ciclos, cada ciclo consiste em 72 h de imersão em água 20 °C; 24 horas em freezer e 72 h em estufa a 70 ° C).
- Opção 2 (determinação da resistência à umidade - teste de fervura; EN 1087-1:1995 e NBR 14810-2:2018). Este teste rigoroso requer a medição da ligação interna (tração perpendicular) após exposição à fervura (2 h de imersão em banho de água fervente).



De acordo com Mantanis et. al (2017), o painel de Opção 1 é produzido principalmente com adesivos melamina ureia formaldeído (MUF), tendo conteúdo de melamina de aproximadamente 15 a 20%. Tais sistemas adesivos têm relações molares de cerca de 1,07 a 1,10, produzindo placas da classe de emissão de formaldeído E1 (EN 312:2010 com método usual de teste perforator conforme EN ISO 12460-5). A dosagem é na faixa de 12 a 13%, com base na madeira seca. Os fatores de prensagem são significativamente mais longos entre 6 e 10 s/mm, reduzindo assim o padrão produtivo.

Conforme os sites dos fabricantes, no mercado brasileiro de painéis de partículas, existem os produtos Berneck MDP PLUS e Duratex MDP Ultra que atendem a opção 1 de resistência à umidade conforme NBR 14810:2018. São painéis com custos de produção superiores, porém atendem ampla gama de usos e aplicações, principalmente para uso em cozinhas, banheiros e ambientes externos, podendo inclusive apresentar maior durabilidade devido às suas maiores resistências mecânicas, à umidade e principalmente duráveis à testes de envelhecimento acelerado, o que vem de encontro à aspirações de maior sustentabilidade do produto.

### **3.11 Testes de resistência à umidade x utilização de resinas MUF**

Kojima e Suzuki (2011) observaram que os métodos para avaliar a durabilidade de produtos à base de madeira incluem testes de longo e curto prazo. Os testes de exposição ao ar livre que avaliam longos períodos de tempo são os ensaios de avaliação à longo prazo. No entanto, os testes de exposição ao ar livre têm muitas desvantagens, como demandarem muito tempo e difíceis para realização, além disso, apresentam diferenças causadas pelos locais do ensaio.

Em contraste, as avaliações de curto prazo avaliam a alterações nas propriedades mecânicas após tratamentos de envelhecimento acelerado, como imersão em água, fervura, cozimento a vapor, congelamento e secagem. Testes de envelhecimento acelerado são superiores aos testes de exposição externa de curto prazo, e eles são essenciais para determinar a durabilidade dos painéis de madeira. Esses testes de envelhecimento acelerado podem parecer artificiais, mas nas últimas décadas, muitas tentativas foram feitas para correlacionar a degradação causada pelo

envelhecimento ao ar livre com aquela por envelhecimento acelerado em laboratório, incluindo o uso das normas ASTM D1037 e testes V313 conforme norma europeia EN 321.

Boonstra et al. (2006) submeteram ao teste cíclico de resistência a umidade (EN 321 V313) painéis de partículas com densidade de 700 a 800 Kg/m<sup>3</sup> utilizando madeira de *Norway spruce* e *Pinus sylvestris* e resina MUF na dosagem de 10% e 13,5%, além de avaliar o tratamento térmico das partículas. Obtiveram resultados de resistência à umidade de 0,4 a 0,9 N/mm<sup>2</sup> para tração perpendicular pós ciclo e inchamento pós ciclo de 25%. Concluíram que um pré-tratamento térmico de dois estágios com temperaturas abaixo de 200 °C têm potencial para melhorar a estabilidade dimensional do painel.

Zanetti & Pizzi (2004) fabricaram resinas MUF com razões molares 1,9; 1,5 e 1,2 com proporção em peso ureia:melamina de 53:47 e demonstraram que a hexamina e catalisadores aumentaram a resistência à umidade de painéis de partículas.

Iwakiri et al. (2005) utilizando partículas de *Pinus spp* e dosagem de 8%, 12% e 15% de resina melamina ureia formaldeído, produziram painéis aglomerados variando a densidade 0,65 g/cm<sup>3</sup> e 0,90 g/cm<sup>3</sup> e os resultados demonstraram que o aumento da dosagem de resina e densidade reduziram a absorção de água e inchamento em espessura.

Luo et al. (2015) produziram e analisaram as propriedades e demais características via DSC, FTIR, SEM e <sup>13</sup>C-NMR de cinco resinas base MUF com 6% de teor de melamina e razão 1,05. Além de analisar as resinas, produziram compensados de 3 camadas e concluíram que o método de adição da melamina afetou diretamente as resistências mecânicas e emissão de formaldeído.

Lee et al. (2011) fabricaram painéis de partículas com três camadas utilizando *Hevea brasiliensis*, compararam resinas melamina ureia formaldeído e ureia formaldeído, além disso variaram a proporção de camadas de 30% de camada externa a 50% e concluíram que os melhores resultados de resistência foram obtidos utilizando resinas MUF.

Tohmura (2000) variou o teor de melamina de 29 a 50% e razão molar de 1,125 a 1,5 em resinas MUF e aplicou em compensados de *Shorea spp*. Os resultados

demonstraram aumento nos resultados de resistência de ligação e redução na emissão de formaldeído para maiores teores de melamina.

Hse (2008) avaliou os efeitos do pH da reação e teor de melamina nas propriedades da resina e no desempenho de painéis de partículas. O conteúdo de melamina afetou significativamente as propriedades da resina e a ligação interna aumentou, o inchamento em espessura e a absorção de água diminuíram e a emissão de formaldeído diminuiu conforme o conteúdo de melamina aumentou.

### **3.12 Perfil de densidade**

Brito (2018), citando Siqueira (2004), definiu o raio-X como uma radiação eletromagnética penetrante e invisível a olho nu. Quando a madeira é atravessada por ele ocorre uma interação entre esse material e a radiação. Uma parte dos fótons de raios-X são retirados do feixe incidente numa quantidade proporcional à densidade da madeira, da espessura das amostras e da quantidade de fótons incidentes.

Surdi (2015) destaca que valores obtidos por este método podem ser associados ao fato de que o feixe colimado permite uma atenuação micrométrica no sentido da espessura das amostras, determinando, assim, a massa específica pontual, considerando a geometria das partículas, teor de umidade e reatividade da resina.

Trianoski (2010), Eleotério (2000) e Matos (1988), citando Kelly (1977), descreveram que na prensagem a taxa de transferência de calor ocorre das camadas superficiais para o centro do painel, onde nos primeiros instantes de prensagem, ocorre a formação de vapor nas faces do colchão, plasticizando a madeira e facilitando sua compressão. Enquanto isso, o centro do painel encontra-se frio, resistindo à compressão. Quando o centro atinge a temperatura que permitiria uma maior compactação, o painel já atingiu a espessura desejada, não sendo mais compactado e isso resulta em maior densificação nas camadas superficiais do que no centro, e define o perfil de densidade.

Belini et al. (2013) indicam que o perfil de densidade é um ensaio importante para correlacionar com a qualidade final de um painel reconstituído e além disso, nortear a calibração das condições de prensagem.

### 3.13 Emissão de Formaldeído

De acordo com Solt et al. (2019), a discussão sobre as emissões de formaldeído, em compósitos à base de madeira começou em meados da década de 1960.

Conforme Roffael et al. (1989) e Salthammer et al. (2010), na década de 1970 foram alcançados vários estágios de redução das emissões e intensificadas em 1980 quando foi relatada a carcinogenicidade do formaldeído em ratos e camundongos após exposição por inalação de longo prazo. Desde o final dos anos 1980, institutos reivindicam uma limitação contínua das emissões de formaldeído para materiais à base de madeira em toda a Europa.

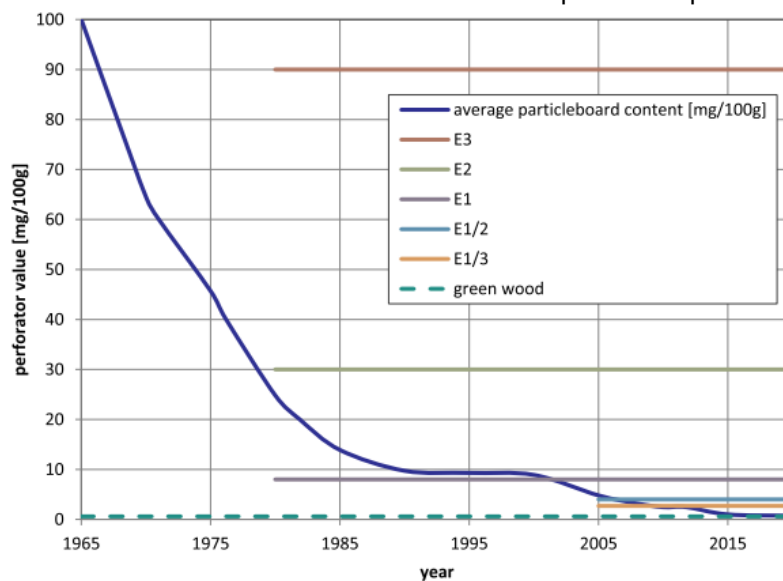
Segundo o estudo de Hauptmann et al. (2004), com base no risco de câncer, a taxa de mortalidade padrão de trabalhadores aumenta quando expostos a alta concentração de formaldeído. O tópico de formaldeído em ambiente interno, incluindo o anteriormente estudo mencionado, foi intensamente discutido por vários autores conforme revisado por Salthammer et al. (2010). Referindo-se basicamente ao modelo de risco mencionado de Hauptmann et al. (2004) a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) reclassificou o formaldeído como cancerígeno da categoria 1 em 2004.

Recentemente, a discussão na União Europeia atingiu o pico no último regulamento de Classificação, Rotulagem e Embalagem (CLP) da Agência Europeia de Produtos Químicos (ECHA), que entrou em vigor em janeiro de 2016, classificando o formaldeído como um Composto cancerígeno da categoria 1B. Impulsionado pelos requisitos padrão especificados pelas autoridades locais, por exemplo Europa, Japão, EUA, o teor de formaldeído e as emissões de compostos à base de madeira têm continuamente reduzido ao longo de décadas (SOLT et al., 2019).

Segundo Hemmilä et al. (2017), é evidente que o regulamentos individuais das diferentes autoridades são difíceis de comparar, uma vez que se baseiam em metodologias de teste muito diferentes, isto é, método de câmara, dessecador, frasco, análise de gás ou perforator, eles usam diferentes condições de teste (por exemplo, temperatura, taxa de troca de ar, umidade, tempo de medição), e também podem se

referir a diferentes parâmetros, como emissão de formaldeído em contraste com o teor de formaldeído. Todas as normas são baseadas nas análises durante as últimas décadas, a indústria fez um grande esforço e muitas inovações na tecnologia de resinas amínicas visando reduzir gradualmente as emissões de formaldeído para cumprir os requisitos individuais de produto e padrão para cada tipo de composto. Isso mudou com o tempo conforme Gráfico 2.

Gráfico 2 - Histórico da emissão de formol dos painéis de partículas.



Fonte: Hemmilä et al. (2017)

Inicialmente, o teor de formaldeído em uma mistura adesiva era escolhido para ser suficientemente alto visando garantir uma cura rápida da resina, possibilitando uma cadeia de polímero durante a prensagem. Em geral espera-se que uma razão molar mais baixa de resinas resulte em emissão de formaldeído inferior durante o processo de prensagem a quente. Além disso, as emissões de formaldeído dependem do tipo de ligação de formaldeído dentro da rede de polímero, onde o formaldeído ligado na forma de grupos metilol podem ser liberados mais facilmente em comparação com formaldeído incorporado em pontes de metileno mais estáveis. Relacionado ao comportamento de processamento e propriedades do produto, a quantidade de formaldeído no adesivo pode influenciar diretamente a variedade de parâmetros de processo e produto. (PIZZI, 2014)

De acordo com Dunky e Niemz (2002) e já discutido anteriormente, a velocidade de cura do adesivo é tipicamente diminuída para razões molares menores, evidente

por um fator de prensagem aumentado. Conseqüentemente, as resinas de baixa emissão requerem tempos de prensagem a quente mais longos e o rendimento de produção é reduzido, aumentando os custos do produto, junto com o custo do adesivo. Além disso, uma razão molar menor F / U também deve resultar em maior cristalinidade do UF curado, propriedades mecânicas inferiores (por exemplo, ligação interna) ao comparar a quantidade de adesivo semelhante, um menor grau de reticulação e, portanto, comportamento termoplástico mais pronunciado dos produtos (perceptíveis por uma maior tendência a fluência), bem como maior inchamento de espessura, maior absorção de água e adesivos mais propensos a degradação hidrolítica.

Segundo Que et al. (2005), a poluição do ar interno por formaldeído (HCHO) emitido a partir de produtos de madeira colados com resina UF, vem sendo uma grande preocupação na indústria de produtos florestais nos últimos anos. Como resultado, os governos europeus e norte-americanos já impuseram regulamentos que limitam a emissão de formaldeído de materiais de construção e dos materiais usados para a fabricação de móveis e acessórios. Os fatores conhecidos para determinar o potencial formaldeído liberado dos painéis de partículas ligados por UF são a espécie da madeira, tipo de resina (razão molar de formaldeído pela uréia), grau de condensação, umidade das partículas de madeira encoladas antes da prensagem, tipo e quantidade de catalisador, tipo e quantidade de aditivos (sequestrante de formaldeído), condições de prensagem (tempo, temperatura e pressão) e condicionamento. Além disso, o tratamento de pós-produção, também pode ser fornecido por tratamento com gás de amônia. A razão molar da resina UF tem uma influência considerável na liberação de formaldeído da placa durante a prensagem e após a produção.

Segundo Johnsson, Roffael & Behn (2014), há muitas décadas a liberação de formaldeído de produtos à base de madeira, como painéis de partículas e fibras, gerou uma grande preocupação e como consequência começaram trabalhos de pesquisa para desenvolver métodos para avaliar e reduzir esta emissão. A Califórnia Air Resources Board (CARB) adaptou um novo regulamento para reduzir a emissão de formaldeído de madeira dos painéis em etapas, sendo que os valores limite para CARB II entraram em vigor a partir de 1º de janeiro de 2011 e exigem que a emissão

de painéis de partículas devem estar abaixo ou igual a 0,09 ppm de acordo com a metodologia de câmara ASTM E 1333.

Como as medições de emissão de acordo com EN 717-1 são caras e demoradas, diferentes métodos substitutos foram desenvolvidos e padronizados na Europa, correlacionando a liberação de formaldeído medida no laboratório com os valores de emissão medidos em câmara. O método derivado mais importante na Europa é o método perforator (EN 120). O perforator é um método dinâmico para medir o extraível teor de formaldeído dos painéis, a precisão do método depende, entre outros, do teor de umidade dos corpos de prova (ROFFAEL E JOHNSON, 2012).

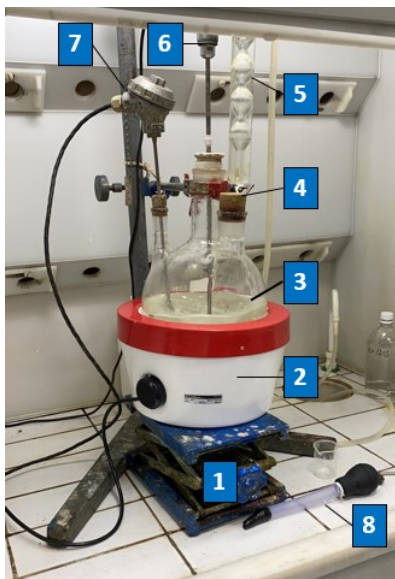
Segundo Solt et al. (2019), o debate sobre as questões de saúde associada ao formaldeído atingiu seu ápice em 2004 quando a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer classificou a formaldeído como um produto químico cancerígeno para humanos. Esta declaração marcou um grande ponto de virada na polêmica discussão sobre os efeitos do formaldeído na saúde, que ainda está em andamento. Após esta declaração da Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer, a indústria de produtos à base de madeira tem sido alvo de sucessivos regulamentos que pretendem reduzir a liberação de formaldeído, de painéis ligados por resina, para o nível de madeira não tratada ou muito perto dela. Para atender às rígidas regulamentações emitidas em diferentes países como os requisitos de F \*\*\*\* dados em JIS A 5908 no Japão ou os requisitos do CARB II no EUA (Código de Regulamentos da Califórnia 93120) ativos trabalhos de pesquisa tem se concentrado em métodos práticos para mitigar a liberação de formaldeído.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Fabricação das Resinas

Foram fabricadas cinco resinas base melamina ureia formaldeído (MUF) em laboratório, utilizando balão volumétrico conforme Figura 10, fundamentado no método convencional de condensação alcalina descrito na literatura por PAIVA (2010) para resinas com teor de melamina em 15% e condensação ácida nas resinas com teor de melamina em 5%.

Figura 10 - Balão volumétrico e acessórios utilizados para produção das resinas.



- (1) Elevador de bancada
- (2) Manta Térmica com termostato
- (3) Balão Volumétrico (Capacidade 5 L)
- (4) Entrada de insumos
- (5) Destilador
- (6) Agitador Mecânico
- (7) Termômetro
- (8) Pipeta para Retirada de Amostras

Fonte: Autoria própria (2020).

O processo foi iniciado com adição do formol e hidróxido de sódio (fase alcalina pH 9 - 10), e na sequência adição da melamina em etapa única, em conjunto com a ureia inicial e início do aquecimento com razão molar inicial em 2,15.

Após etapa de metilolação que ocorre durante o aquecimento, se estabilizou a temperatura de 85 a 95°C, ocorrendo a redução de pH (9 a 7) nas resinas com teor de melamina em 15%, e no caso das resinas com teor de melamina em 5% foi necessária adição de ácido acético para redução do pH (8 a 6).

Foi iniciada a etapa de condensação alcalina no caso das resinas com 15% de melamina e ácida para resinas com teor de melamina em 5%, e o avanço do polímero foi identificado através de retirada de amostras para análise de viscosidade copo ford 4, visando uma correlação final para viscosidade Brookfield na faixa de 170 a 270 cPs,



e esta etapa foi interrompida com a elevação do pH (> 9) através da adição de hidróxido de sódio.

A temperatura foi reduzida (60 a 70 °C) e adicionada a uréia final para estabelecimento da razão molar final da resina, que foi resfriada abaixo de 30 °C antes de seguir para os testes físico químicos.

A formulação é baseada nos sólidos finais desejados de 65%, cálculo de razão molar final com base na massa molar dos componentes e teor de melamina sobre o total de resina líquida. Na tabela 3 estão demonstradas as razões molares finais e teores de melamina utilizadas para fabricação das resinas:

Tabela 3 – Delineamento experimental para fabricação das resinas experimentais.

Resina	Razão Molar Final (mols F / mols (M + U) )	Teor de Melamina (g M / g Resina)
T1	1,22	5%
T2	1,22	15%
T3	1,30	15%
T4	1,05	5%
T5	1,05	15%

Fonte: Autoria própria (2021).

## 4.2 Caracterização das Resinas

As resinas foram caracterizadas utilizando métodos convencionais utilizados para controle de qualidade de fabricação de resinas, além da análise de DSC e Cromatografia de Permeação em Gel.

- Viscosidade Brookfield – Resina estabilizada em 25 °C e medição utilizando viscosímetro Brookfield LVDVI+.
- pH – Resina estabilizada à 25 °C e medição realizada com eletrodo e potenciômetro modelo Mettler Toledo Seven easy.
- “Gel time” – Resina a 25 °C foi misturada com 5% de catalisador sulfato de amônia (concentrado 20%) por 30 s, então um tubo de ensaio com 5 cm desta mistura foi inserido em um béquer com água em ebulição (100°C). Realizada agitação com haste metálica e foi cronometrado tempo até gelificação da resina.
- Densidade – Resina adicionada em uma proveta de 100 ml sobre balança analítica.

- Sólidos – 1 g de Resina adicionada em uma folha de alumínio pesada em balança analítica e inserida em estufa permanecendo a 105 °C por 3 horas para nova pesagem.

#### 4.2.1 DSC – Calorimetria exploratória diferencial

As cinco resinas foram submetidas à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) utilizando equipamento modelo Shimadzu DSC-50 (Figura 11), que utiliza células de alta pressão. Em todas as medições, a resina foi catalisada com sulfato de amônia (solução aquosa a 40%) na dosagem de 3,5% sólido sobre resina sólida e todas as formulações foram ajustadas ao mesmo teor de sólido (63%), por adição de água quando necessário. Foi adicionada de 14 a 16 mg de resina nas cápsulas de alumínio, que foram seladas e inseridas no equipamento imediatamente.

Todas as amostras foram aquecidas até 200°C usando duas curvas de aquecimento conforme abaixo:

- a) Aquecimento constante a uma taxa de aquecimento de 10°C / min sob manta de nitrogênio até 200°C, referida como uma curva normal.
- b) Aquecimento constante a uma taxa de aquecimento de 10°C / min até 53°C mantido por 20 minutos, em seguida, aquecimento constante a uma taxa de aquecimento de 10°C / min até 200°C, todo o procedimento é realizado sob uma manta de nitrogênio. Esta curva visa simular o processo de pré cura da resina.

Figura 11 - Equipamento DSC.



Fonte: Autoria própria (2021).

#### 4.2.2 Cromatografia de permeação em gel

A distribuição da massa molar foi avaliada via cromatografia de permeação em gel nos laboratórios da empresa de tecnologia Chimar Hellas utilizando equipamento Shimadzu (Figura 12) equipado com desgaseificador modelo DGU-14A, bomba LC-10AD, detector RID-10A, câmara CTO-10 e colunas em série Agilent Polargel-L 300 x 7.5mm e Agilent Polargel-M 300 x 7.5mm providas de pré colunas. A calibração foi realizada com PEG de vários pesos moleculares variando de 106 a 863500 e eluente Dimetilformamida com 0.1% LiCl (cloreto de lítio). As amostras foram preparadas com 1 parte de resina para 55 partes de Dimetilsulfóxido (DMSO).

Figura 12 - Equipamento de cromatografia de permeação em gel.



Fonte: Autoria própria (2019).

#### 4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

O estudo da estrutura química das amostras de teste foi realizado por espectroscopia de infravermelho FTIR. Os espectros foram coletados usando um espectroscópio Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1. Os espectros de permeabilidade foram coletados, com 32 varreduras, e sua resolução foi fixada em  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Uma gota de cada amostra foi aplicada em um comprimido de brometo de potássio (KBr) recém-feito e espalhado para formar uma película fina ( $<10 \text{ }\mu\text{m}$ ) do material testado.

#### 4.3 Espécie, origem e idade das toras

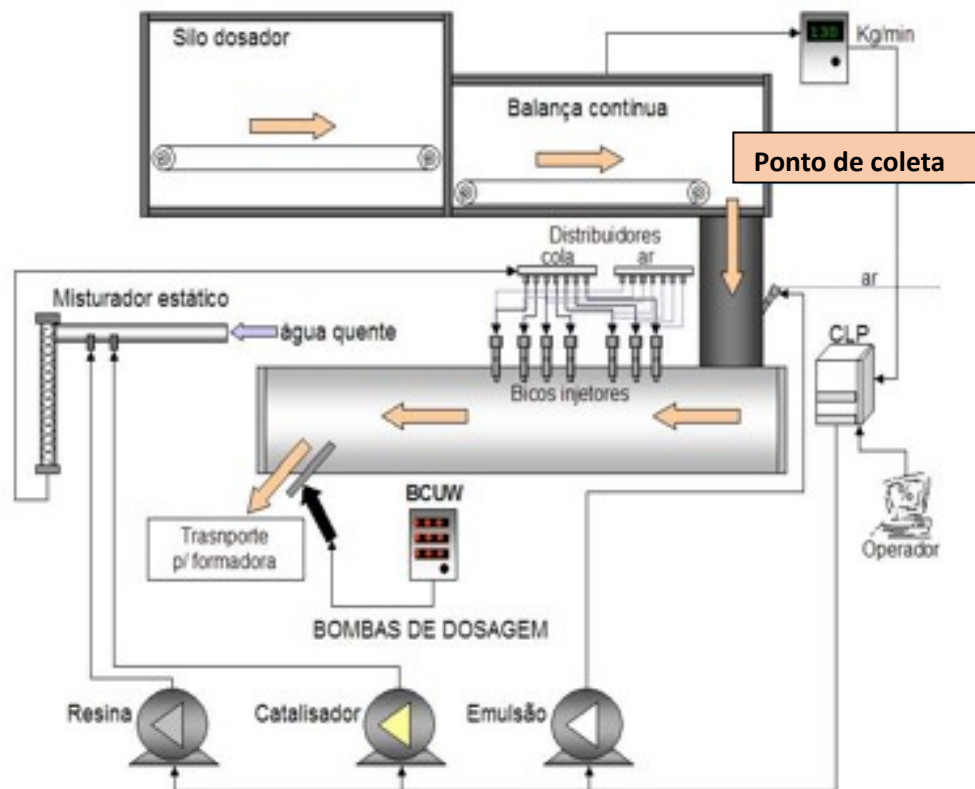
Para geração das partículas utilizadas para fabricação dos painéis em laboratório, foi utilizada madeira de toras com 2,40 e 4,15 m de comprimento oriundas

de plantações de *Pinus elliotti* e *Pinus taeda* provenientes de plantios com média de 16 anos de idade situadas em um raio de 100 km da unidade Industrial da Berneck S.A no município de Araucária-PR. Além de cavacos (“chips”) já processados e secos, oriundos de resíduos de serrarias.

#### 4.4 Coleta das partículas

As partículas para fabricação dos painéis em laboratório foram coletadas (Figura 13) no processo industrial de fabricação de painéis de partículas de média densidade, em um mesmo instante e de forma contínua, nas respectivas esteiras das balanças dosadoras de camada externa (CE) e camada interna (CI), antes da entrada nas encoladeiras, conforme Figura 13, totalizando 20 Kg para CE e 20 Kg para CI.

Figura 13 - Ponto de coleta no fluxograma de encolagem.

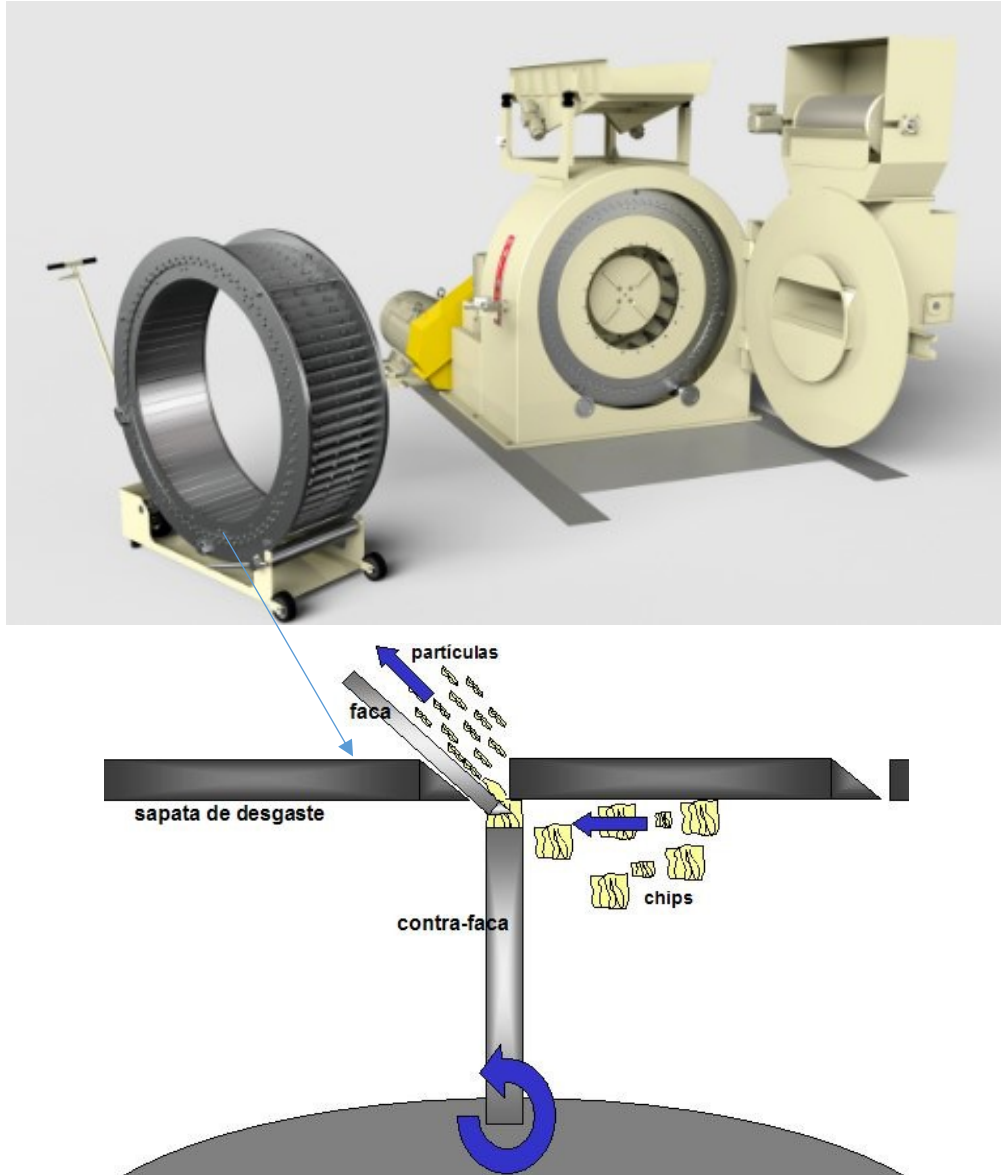


Fonte: Autoria própria (2019).

Antes deste ponto de coleta, ressalta-se a importância dos processos de descascamento das toras, picagem para geração de cavacos (“chips”), armazenagem e geração de partículas nos moinhos de anel conhecidos como “ring flakers” conforme

Figura 14, com regulagem da projeção de faca em 0,7 mm, buscando esta espessura de partícula.

Figura 14 - Detalhe da geração de partículas nas facas e Moinho de anel ("Ring Flaker").



Fonte: Autoria própria (2019).

As partículas foram secas em secador de tambor com parâmetros para secagem de 40% de umidade base seca (bs) para 3-4% bs. As partículas foram então classificadas e reprocessadas para obtenção de material com maior granulometria para utilização na camada interna e menor granulometria para camada externa.

#### 4.5 Medição das dimensões, espessura e esbeltez das partículas

As partículas coletadas das camadas externa e interna foram submetidas ao teste de granulometria em peneira vibratória (Figura 15) composta por malhas com aberturas 4,75 mm; 2,36 mm; 1,40 mm; 0,85 mm; 0,43 mm; 0,30 mm; 0,15 mm e malha fechada (coletor).

Figura 15 - Peneiras de granulometria.



Fonte: Autoria própria (2020).

A espessura das partículas de camada interna foi obtida pela medição de 300 partículas utilizando paquímetro (Figura 16), e calculada por média ponderada de acordo com o % granulométrico obtido anteriormente.

O comprimento das partículas foi obtido através da média ponderada da abertura das malhas e dos percentuais retidos.

Figura 16 - Medição da espessura da partícula.



Fonte: Autoria própria (2019).

## 4.6 Fabricação dos painéis em laboratório

### 4.6.1 Insumos utilizados

#### 4.6.1.1 Resinas

Para encolagem das partículas de camada externa e interna foram utilizadas as resinas base ureia melamina formaldeído fabricadas conforme item 4.1. Foi utilizada dosagem de 10% de sólidos de resina sobre peso das partículas secas. As características das resinas especificadas estão descritas na tabela 4.

Tabela 4 - Especificações das resinas experimentais.

Variáveis	Valores				
	T1	T2	T3	T4	T5
Resina					
Razão Molar	1,22	1,22	1,30	1,05	1,05
Teor de Melamina (%)	5	15	15	5	15
Viscosidade Brookfield (cPs)			170 – 270		
pH			9,3 – 9,8		
Teor de sólidos (%)			64 – 66		

Fonte: Autoria própria (2021).

#### 4.6.1.2 Emulsão de Parafina

Em todos os painéis fabricados foi utilizada dosagem de 1% de sólidos de emulsão de parafina do fornecedor Isogama sobre peso de partículas secas. As características estão descritas na tabela 5.

Tabela 5 - Especificações da emulsão de parafina.

Variáveis	Valores
Viscosidade CupFord 4 (s)	28 – 30
pH	9,2 – 9,7
Teor de sólidos (%)	59 – 61

Fonte: Isogama (2019).

#### 4.6.1.3 Catalisador

Para acelerar o processo de cura das resinas foi adicionado 5% de sólidos de sulfato de amônia PA sobre sólidos de resina, a concentração da solução utilizada foi de 20%.

#### 4.6.2 Processo e condições de fabricação dos painéis em laboratório

As partículas coletadas de camada externa e interna foram submetidas a testes de umidade até peso constante em analisador de umidade OHAUS, equipado com lâmpada halógena. Com base nas umidades obtidas e características da resina, foram calculadas as quantidades necessárias de partículas, resina, catalisador, água e emulsão de parafina a serem utilizadas para atenderem os parâmetros de processo conforme tabela 6.

Para dosagem de insumos, foi utilizada uma encoladeira de tambor, com capacidade para até 4 Kg, com sistema de pás internas, inicialmente nas partículas da camada interna (maiores) (Figura 17A) e na sequência nas partículas de camada externa (finas) (Figura 17B), misturando por 15 minutos. Para cada condição, a resina misturada com catalisador foi aspergida via pistola de pintura (Figura 17 C), após a aspersão de emulsão de parafina.

Imediatamente após a encolagem de camada interna, evitando o impacto de pré cura das resinas, o colchão foi formado manualmente com 3 camadas em quadro de formação sobre placa de alumínio (Figura 17 DEFG), e então realizada pré prensagem manual para compactação do colchão evitando deslocamentos de ar (“sopros”) durante a prensagem. O colchão formado está apresentado na Figura 17HI.

Tabela 6 - Parâmetros de Processo para encolagem e formação.

Item	Unidade	Valor
<b>Comprimento Painei</b>	mm	400
<b>Largura Painei</b>	mm	400
<b>Espessura</b>	mm	15
<b>Densidade</b>	kg/m <sup>3</sup>	650
<b>Proporção Camada Externa Inferior</b>	%	21
<b>Proporção Camada Externa Superior</b>	%	21
<b>Proporção Camada Interna</b>	%	58
<b>Tempo de Mistura na Encolagem</b>	min	15
<b>Dosagem Resina Camada Externa</b>	% sólidos de resina / madeira seca	10,0
<b>Dosagem Resina Camada Interna</b>	% sólidos de resina / madeira seca	10,0

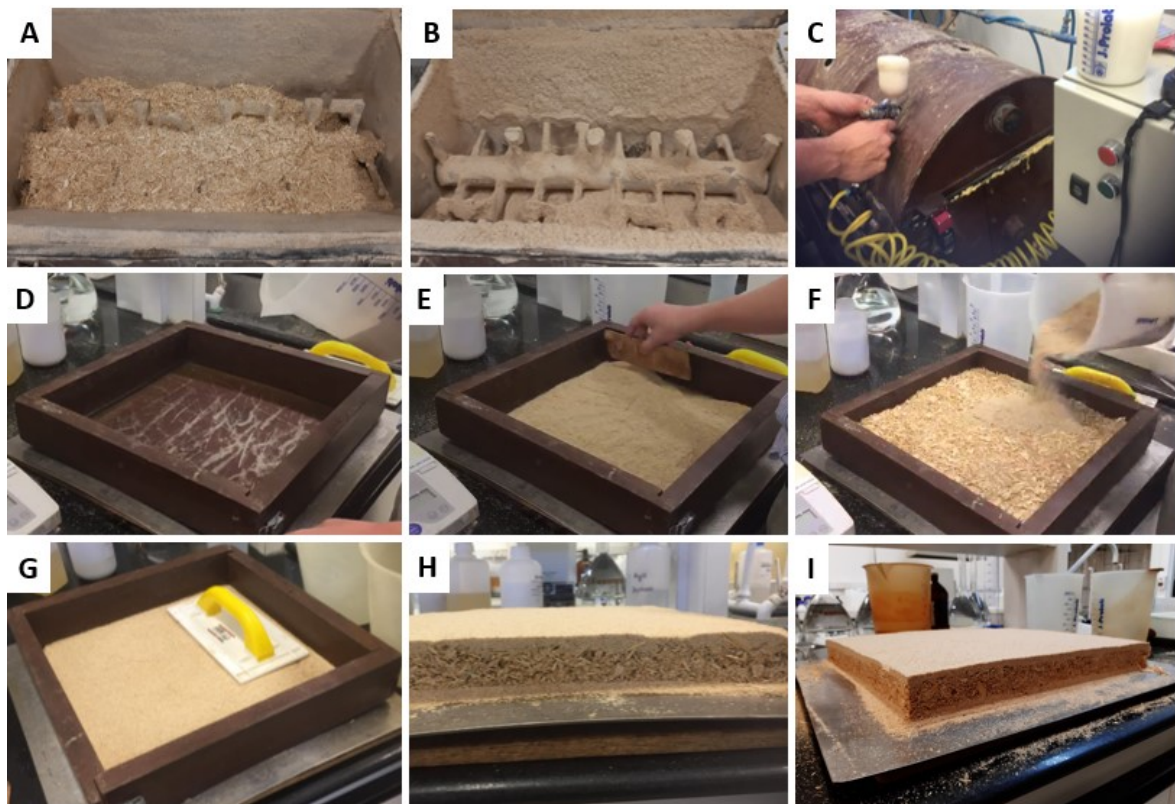


<b>Dosagem Catalisador Camada Externa</b>	% sólidos de catalisador / sólidos de resina	1,0
<b>Dosagem Catalisador Camada Interna</b>	% sólidos de catalisador / sólidos de resina	5,0
<b>Dosagem Emulsão Camada Externa</b>	% sólidos de emulsão / madeira seca	1,0
<b>Dosagem Emulsão Camada Interna</b>	% sólidos de emulsão / madeira seca	1,0
<b>Umidade Camada Externa</b>	%	12
<b>Umidade Camada Interna</b>	%	10

Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 17 - Encolagem e Formação do colchão

(A) Partículas da camada interna na encoladeira; (B) Partículas da camada externa na encoladeira; (C) Aplicação da resina via pistola de pintura; (D) Quadro de formação; (E) Formação da camada interna inferior; (F) Formação da camada externa superior sobre a camada interna; (G) Pré prensagem; (H) Detalhe do colchão com 3 camadas; (I) Visão Geral do colchão.



Fonte: Autoria própria (2019).

O colchão entre placas metálicas e dois calços mecânicos de 15 mm nas laterais visando limitação da espessura, foi introduzido na prensa marca OMECO, conforme parâmetros de prensagem detalhados na tabela 7. Após a prensagem os painéis foram resfriados a temperatura ambiente e refilados para as dimensões finais 15 x 370 x 370 mm. A Figura 18 detalha as etapas da prensagem e obtenção dos painéis.

Tabela 7 - Parâmetros de processo para prensagem (ciclo de prensagem).

Item	Unidade	Valor
Pressão Específica	MPa	3,0
Temperatura Prato Superior	°C	200
Temperatura Prato Inferior	°C	200
Tempo de Prensagem	s	208
Fator de Prensagem	s/mm	13,9

Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 18 - Prensagem

(A) Visão geral da prensa; (B) Colchão antes da prensagem; (C) Detalhe Controlador de tempo e temperatura dos pratos; (D) Prensagem; (E) Painéis após a prensagem; (F) Painéis refilados.

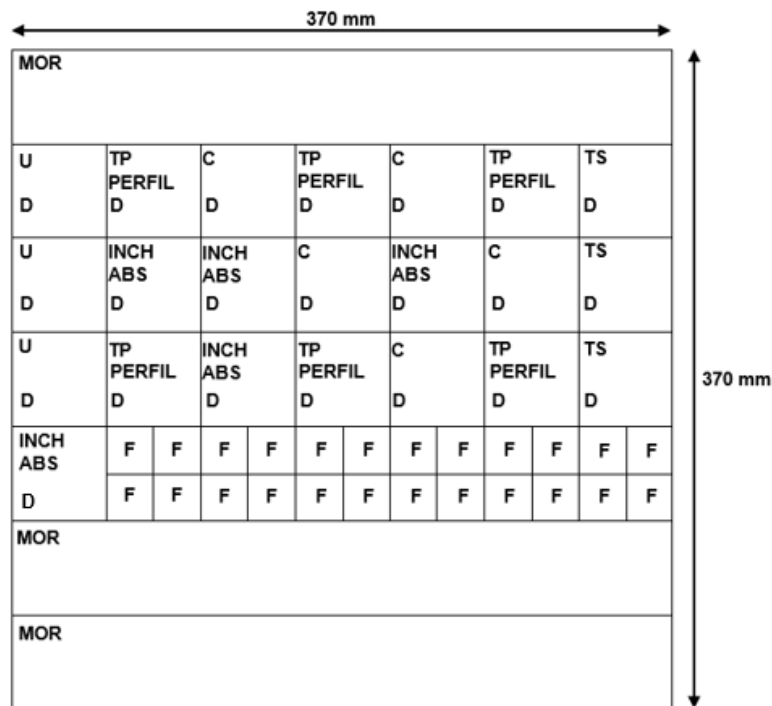


Fonte: Autoria própria (2019).

#### 4.7 Caracterização das propriedades físico mecânicas dos painéis

Os quatro painéis (15 x 370 x 370 mm) de cada tratamento, totalizando vinte, foram transformados em corpos de prova conforme Figura 19, observando aleatoriedade na retirada das amostras e total abrangência das dimensões dos painéis. Considerando: (U) Umidade Residual, (D) Densidade, (PERFIL) Perfil de densidade, (INCH) Inchamento 24 h, (ABS) Absorção 24 h, (TP) Resistência à tração perpendicular, (TS) Resistência à tração superficial, (C) Resistência à umidade/Teste cíclico, (MOR) Resistência à flexão estática, (F) Teor de emissão de formaldeído método *perforator*.

Figura 19 - Diagrama de corte dos corpos de prova.



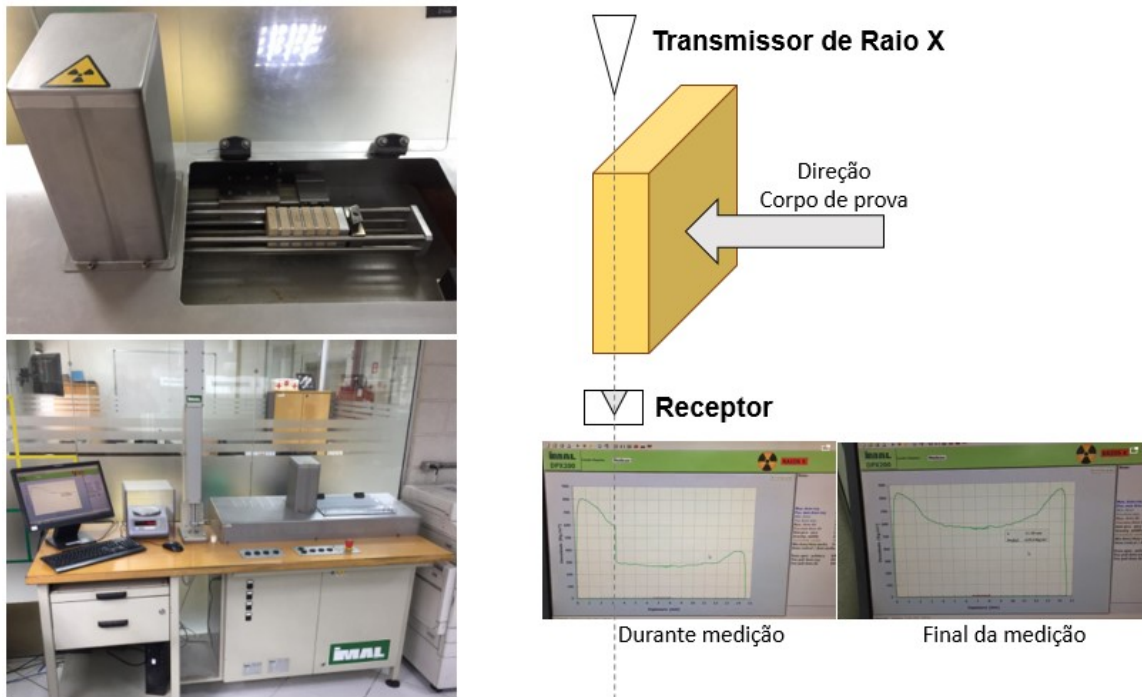
Fonte: Autoria própria (2020).

##### 4.7.1 Perfil de Densidade (IMAL DPX 200)

Antes de serem submetidos ao teste de resistência à tração perpendicular, foi obtido o perfil de densidade de seis corpos de prova de cada painel, através da determinação dos valores de densidade a cada 0,01 mm ao longo da espessura do corpo de prova (15 mm x 50 mm x 50 mm) no sentido paralelo à superfície. Foi utilizado o equipamento modelo IMAL DPX 200 equipado com uma fonte/tubo de raio X (Colimação 25 KV – 0,25 mA) e receptor com funcionamento conforme Figura 20. Os

corpos de prova foram colocados de seis em seis no equipamento e cada medição durou em média 1 min. Além do perfil de densidade neste ensaio foram obtidas a densidade média, densidade máxima do pico superior, densidade máxima do pico inferior e densidade mínima sobre a média.

Figura 20 - Analisador de perfil de densidade IMAL DPX 200 e detalhe da medição.



Fonte: Autoria própria (2020).

#### 4.7.2 Densidade

Os vinte e dois corpos de prova (50 mm x 50 mm) de cada painel, totalizando oitenta e oito de cada tratamento, tiveram sua densidade determinada utilizando paquímetro para medição de largura, comprimento e espessura, conforme Figura 21 e ANEXO G - NBR 14810-2:2018.

Figura 21 - Medição da largura para cálculo da densidade.



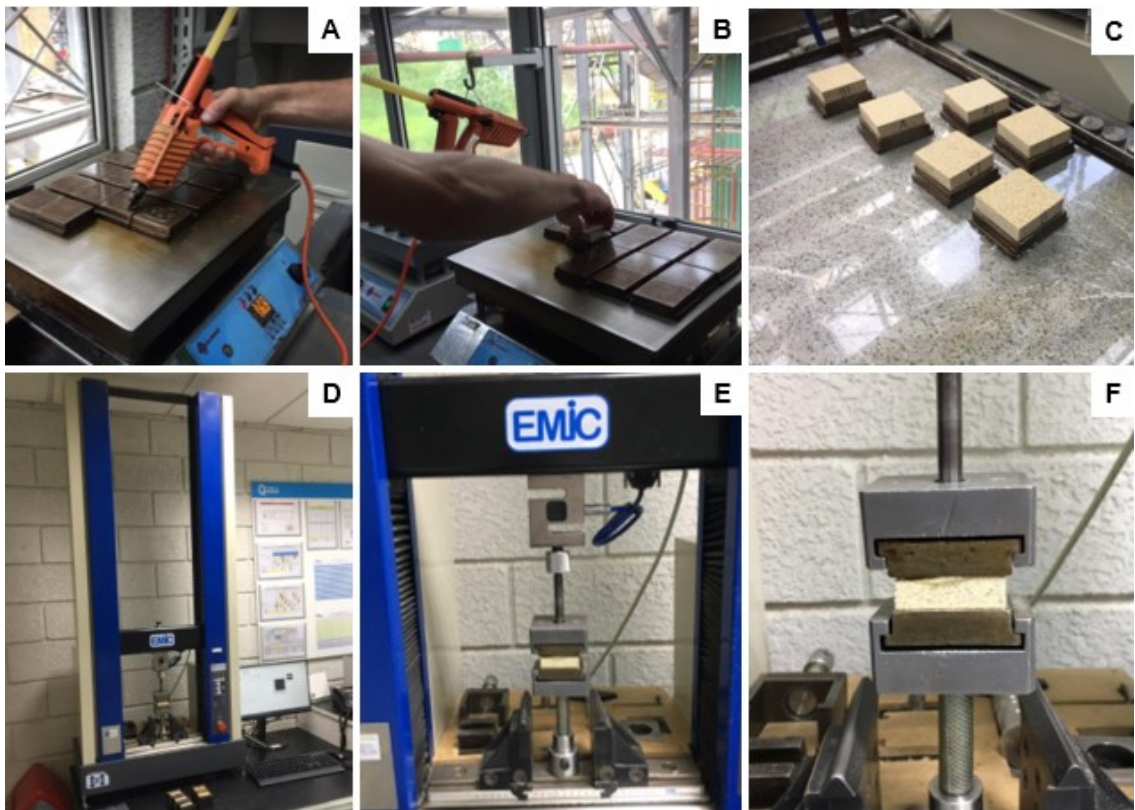
Fonte: Autoria própria (2020).

### 4.7.3 Resistência à tração perpendicular

Após medição de densidade e perfil de densidade, seis corpos de prova (50 mm x 50 mm) de cada painel, totalizando vinte e quatro de cada tratamento, foram colados a suportes metálicos em suas faces superiores e inferiores (Figura 22AB), resfriados (Figura 22C) e tracionados perpendicularmente a superfície até o rompimento utilizando máquina universal de ensaios Modelo EMIC DL 2000 (Figura 22 DEF), conforme anexo J – NBR 14810-2:2018.

Figura 22 - Ensaio de Resistência à tração perpendicular.

(A)(B) Colagem dos corpos de prova aos suportes metálicos; (C) Resfriamento dos corpos de prova; (D) Máquina universal de ensaios; (E)(F) Corpo de prova no suporte antes do ensaio.



Fonte: Autoria própria (2020).

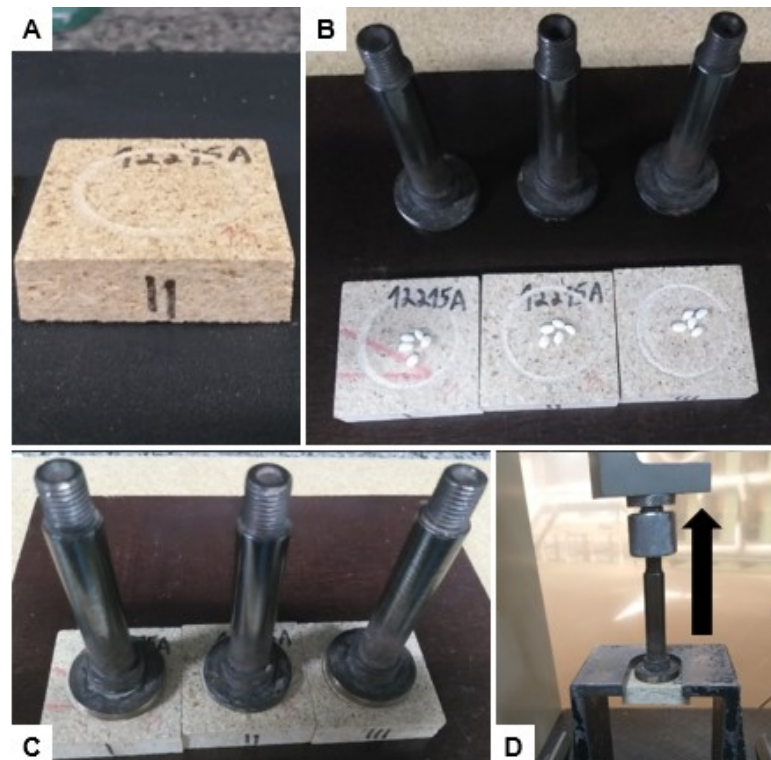
### 4.7.4 Resistência à tração superficial

Visando analisar a resistência da camada externa, três corpos de prova (50 mm x 50 mm) de cada painel, totalizando doze por tratamento, foram marcados com uma ranhura anelar de 35,7 mm de diâmetro, colados ao suporte metálico e uma força foi aplicada perpendicularmente ao plano da superfície promovendo o arranque da

superfície em uma área específica de 1000 mm<sup>2</sup>, conforme Figura 23 e de acordo com ANEXO M – NBR 14810-2:2018.

Figura 23 - Ensaio de Resistência à tração superficial.

- (A) Corpo de prova com a ranhura anelar; (B) Corpo de prova com resina termo fusível e suportes; (C) Suportes colados aos corpos de prova; (D) Ensaio da resistência à tração superficial.



Fonte: Autoria própria (2020).

#### 4.7.5 Teor de Umidade (umidade residual)

O teor de umidade foi determinado conforme ANEXO F – NBR 14810-2:2018 utilizando três corpos de prova (50 mm x 50 mm) de cada painel. Foram pesados e colocados em estufa com temperatura 103 °C ± 2 até peso constante, que nesse caso foi mantido por aproximadamente 16 h.

#### 4.7.6 Resistência à flexão estática

Foram selecionados 3 corpos de prova de cada painel, porém pela formação do colchão ser manual e se tratar das bordas do painel de laboratório, os corpos de prova

não estavam homogêneos e para flexão foi avaliado um corpo de prova de cada painel, totalizando 4 por tratamento. A amostra foi submetida a uma força em seu ponto central até a ruptura, utilizando um vão de quinze vezes a espessura em uma máquina universal de ensaios EMIC DL 2000. O procedimento utilizado foi o ANEXO K – NBR 14810-2:2018.

#### 4.7.7 Inchamento em espessura e Absorção por 24 h

A espessura no ponto central e peso dos corpos de prova foram medidos no equipamento IMAL IB 600 antes e após imersão em água à  $20 \pm 1$  °C por 24 h, conforme ANEXO L - NBR 14810-2:2018. Foram analisados cinco corpos de prova (50 mm x 50 mm) de cada painel, totalizando vinte amostras para cada tratamento e as etapas estão ilustradas na Figura 24.

Figura 24 - Ensaio de Inchamento e Absorção em 24 h

- (A) Medição da espessura; (B) Pesagem do corpo de prova; (C) Detalhe da temperatura do banho termostaticado; (D) Visão geral do banho termostaticado; (E) Detalhe dos corpos de prova imersos em água; (F) Corpos de prova após imersão.



Fonte: Autoria própria (2020).

#### 4.7.8 Determinação da resistência à umidade: Inchamento e resistência à tração perpendicular após ensaio cíclico

Para este ensaio foram utilizados cinco corpos de prova de cada painel, totalizando vinte amostras de cada tratamento. Este teste consiste em expor os corpos de prova a três ciclos, totalizando vinte um dias, alternando condições severas para proporcionar um envelhecimento acelerado. Cada ciclo é composto de: (i) três dias de imersão em água à 20 °C, (ii) um dia no freezer (-12 °C a -20°C) (iii) três dias em

estufa à 70 °C e reinício do ciclo. A metodologia deste ensaio seguiu o ANEXO N da NBR 14810-2:2018 e será descrita de forma mais detalhada.

#### 4.7.8.1 Ciclos

Os corpos de prova foram medidos em sua espessura com a utilização de micrômetro conforme metodologia de inchamento do anexo L – NBR 14810-2:2018. O ciclo completo de ensaio de 168 h (uma semana) é repetido três vezes. Em cada ciclo as amostras foram expostas aos seguintes procedimentos:

- Imersão em água (Banho termostatizado).

Os corpos de prova foram imersos em água a  $20 \pm 1$  °C e utilizado no mínimo 15 mm de separação entre eles e o fundo do recipiente, sendo que sua face superior deve estar coberta por no mínimo uma lâmina de água de  $25 \pm 5$  mm.

- Freezer (Modelo convencional)

Após cada período de imersão, os corpos de prova foram removidos do recipiente e secos superficialmente, sendo imediatamente colocados no freezer, com suas faces na posição vertical, e devidamente separados.

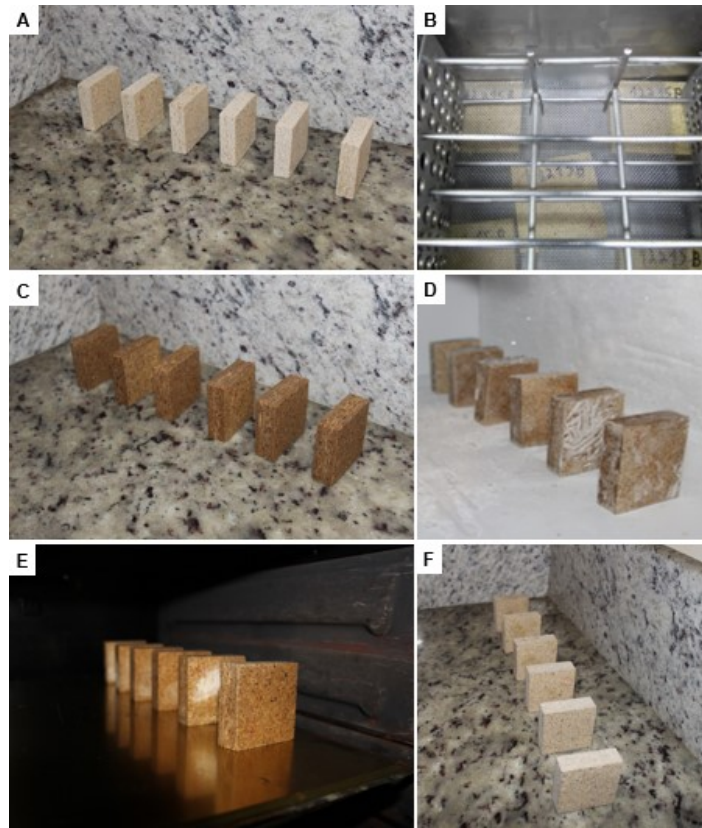
- Secagem (Estufa)

Após etapa do freezer, os corpos de prova foram imediatamente transferidos para a estufa, onde permaneceram com suas faces em posição vertical e devidamente separados. A proporção de ocupação do volume dos corpos de prova em relação ao volume da estufa deve ser entre 5% a 10%.

*Figura 25 - Ciclos do ensaio de resistência à umidade.*

- (A) Amostras antes do ensaio (B) Imersão em água; (C) Amostras após imersão em água; (D) Freezer; (E) Amostras na estufa para secagem; (F) Corpos de prova após secagem.





Fonte: Autoria própria (2020).

#### 4.7.8.2 Medição do inchamento e resistência a tração perpendicular

Foi adicionada à metodologia uma medição de espessura intermediária logo após o primeiro ciclo. No final dos três ciclos, os corpos de prova foram medidos em sua espessura conforme anexo L – NBR 14810-2:2018 e submetidos ao teste de resistência à tração perpendicular conforme anexo J – NBR 14810-2:2018.

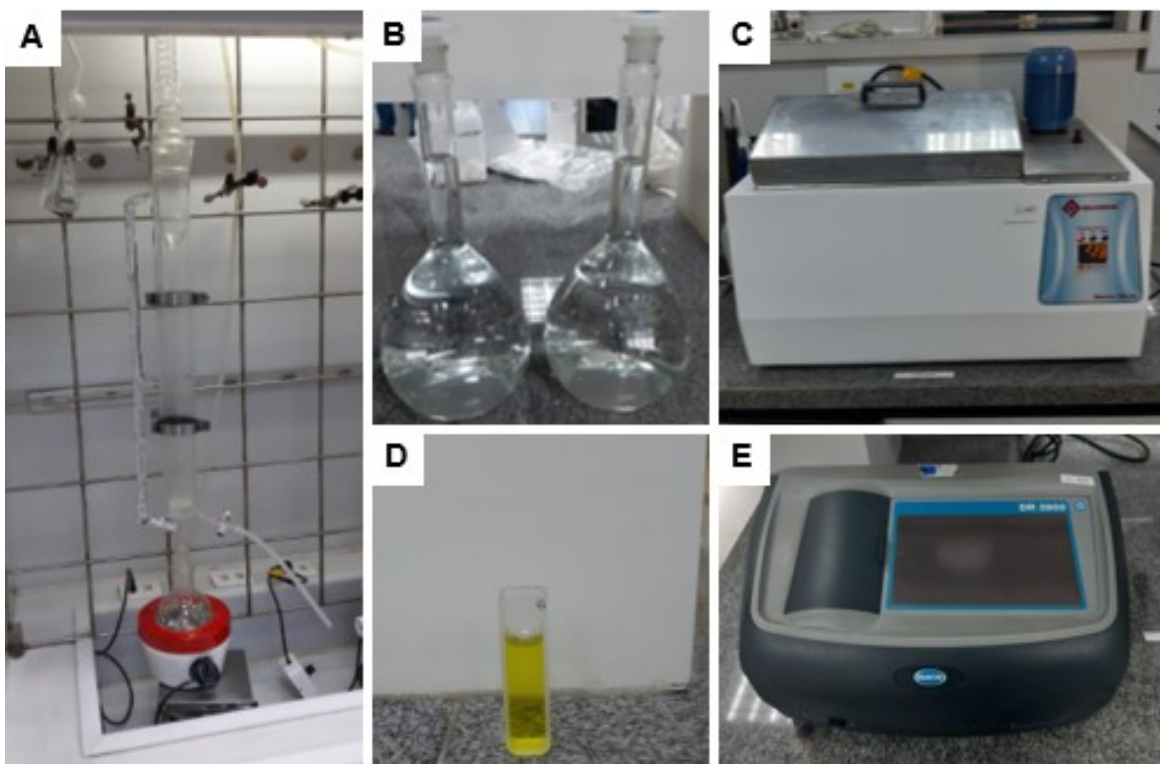
#### 4.8 Teor de emissão de formaldeído (Método Perforator)

Foram realizadas três determinações do teor de formaldeído pelo método perforator para cada tratamento, totalizando quinze determinações, conforme ANEXO H e ANEXO T da NBR 14810-2:2018. O método consiste em ferver 110 g de corpos de prova com dimensões 25 x 25 mm em um balão de vidro com 600 ml de tolueno. O tolueno durante 2 horas, extrai e arrasta o formaldeído dos corpos de prova na forma de vapor, que após passagem pelo condensador em sistema hermeticamente fechado, se transforma em líquido (gotas tolueno + formaldeído) que é captado em água destilada: o tolueno forma fase e o formaldeído é diluído na água, sendo então

possível a extração apenas da água misturada com o formaldeído extraído. A determinação do formaldeído presente na água é realizada pelo método da acetilacetona baseada na reação de Hantzsch, na qual o formaldeído reage com íons amônio e acetilacetona, formando diacetil diidrolutidina (DDL), que tem uma absorvância máxima de 412 nm, ou seja, sendo possível a medição via espectrofotômetro, conforme etapas ilustradas na Figura 26.

Figura 26- Determinação da emissão de formaldeído (teste perforator).

(A) Vidraria e manta para perforator (B) Água + Formaldeído extraído pela torneira de purga; (C) Banho termostatzado para reação de Hantzsch; (D) Cubeta com formaldeído reagido (E) Espectrofotômetro.



Fonte: Autoria própria (2020).

#### 4.9 Análise Estatística (propriedades físico-mecânicas)

Os dados foram submetidos a análise estatística para a verificação de diferenças estatísticas entre os tratamentos. Para a verificação da ocorrência de outliers aplicou-se o teste de Grubb's, caso nenhum dado discrepante fosse identificado, os dados eram submetidos ao teste de Kolmogorov Smirnov para confirmação da distribuição normal. Atendendo essa prerrogativa, aplicou-se o teste de Teste de Tukey para

comparação das médias. Todas as análises foram realizadas ao nível de 95% de significância, utilizando o programa Statgraphics Centurion XV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das resinas

A tabela 8 ilustra a determinação das características das resinas (T1 – T5) fabricadas com diferentes razões molares e teores de melamina.

Tabela 8 - Caracterização das resinas.

Variável	Unidade	T1	T2	T3	T4	T5
<b>Razão Molar</b>	mols F / mols U+M	1,22	1,22	1,30	1,05	1,05
<b>Teor de Melamina</b>	%	5	15	15	5	15
<b>Viscosidade Brookfield</b>	cPs	194	251	240	170	176
<b>pH</b>	-	9,5	9,6	9,6	9,5	9,6
<b>Gel Time</b>	s	80	93	80	97	106
<b>Densidade</b>	g/cm <sup>3</sup>	1,27	1,29	1,27	1,29	1,28
<b>Teor de sólidos</b>	%	64,2	64,9	64,3	65,4	65,0

Fonte: Autoria própria (2020).

Conforme tabela 8, as viscosidades obtidas ficaram dentro das especificações esperadas e apresentaram variação aceitável entre elas, interferindo minimamente nos processos de encolagem, pois conforme Dunky e Pizzi (2002) a viscosidade de uma mistura de cola é determinada pela viscosidade da resina (principalmente dependendo do grau de condensação e do teor de sólidos) e da composição da mistura (resina, catalisador, água) a ser utilizada. Se a viscosidade da resina é muito baixa, uma grande parte da resina pode penetrar na madeira, causando uma linha de cola sem cola. Nesse caso, nenhuma linha de cola existe, portanto nenhuma força de colagem pode ser formada.

Os teores de sólidos ficaram dentro da especificação esperada de 64 a 66%, e serviram como base para os cálculos da quantidade de resina líquida a ser utilizada na encolagem.

O gel time das resinas confirma o relatado por Dunky (1998), onde a menor razão molar, menor o grau de reticulação, reatividade, e maiores tempos de cura foram obtidos nas resinas do T4 e T5 (razão molar 1,05). E devido a capacidade tampão da

melamina descrita por Dunky (2002), as resinas com maiores teores de melamina apresentaram os maiores tempos de gelificação para uma mesma razão molar.

## 5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise DSC demonstrou que a resina T3 fabricada com maior razão molar (1,30) e com teor de melamina em 15%, em comparação com as demais, apresenta uma temperatura inicial mais baixa, confirmando uma maior reatividade esperada e maior liberação de calor em comparação com a resina com razão molar 1,22 e liberação de calor semelhante com a resina de razão molar 1,05, conforme tabela 9.

Todas as resinas apresentaram fenômenos exotérmicos representados por curvas exotérmicas e são atribuídos ao calor liberado pelas várias reações que ocorrem durante o aquecimento das amostras.

Em temperaturas de até cerca de 50°C, ocorrem reações de formação de metilol, enquanto em temperaturas mais altas (começando nas temperaturas "on set"), ocorrem o crescimento da cadeia, a polimerização e, finalmente, as reações de cura.

Neste processo, a resina MUF T3 com maior razão molar (1,3) possui a menor temperatura de início de polimerização (80°C), indicando que o estágio de polimerização para esta resina começa em temperatura mais baixa do que todas as outras.

Entre as resinas com o mesmo teor de melamina, quanto maior a razão molar, menor o pico da temperatura de cura, embora as diferenças sejam pequenas nas resinas estudadas e com o aumento do teor de melamina, o processo de cura das resinas MUF é realizado em faixas de temperatura maiores.

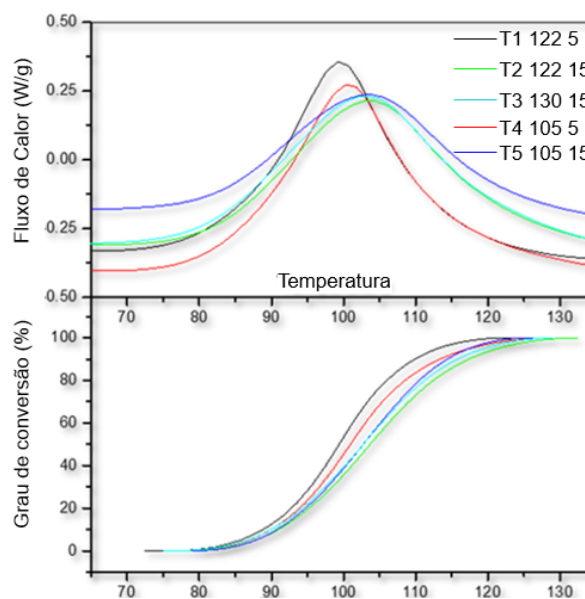
No gráfico 3 é mostrado que o grau de conversão das resinas MUF com 15% de melamina é menor do que com 5% de melamina, o que significa que essas resinas têm um processo de cura prolongado e uma temperatura mais alta é necessária.

Tabela 9 - Resultados de calorimetria de varredura diferencial (DSC).

Variável	Unidade	T1 (122/5)	T2 (122/15)	T3 (130/15)	T4 (105/5)	T5 (105/15)
Pico	°C	99	103	103	100	104
On set	°C	84	87	80	85	87
Calor específico	J/g	68	81	79	70	56
Pico (Pré cura)	°C	95	102	103	97	103
On set (Pré Cura)	°C	78	83	81	81	85
Calor específico (Pré Cura)	J/g	50	45	53	43	39

Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 3 - DSC das resinas utilizadas.



Fonte: Autoria própria (2020).

### 5.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A resina T3 (130/150) tem os menores valores de peso molecular médio em número ( $M_n$ ) e média do peso molecular ( $M_w$ ) e também o menor valor de PDI (polidispersividade) ( $M_w/M_n$ ). Possui também baixa quantidade de espécies de pequeno e grande porte e é rica em espécies de médio  $M_w$ , conforme esperado e de acordo com a tabela 10 e gráficos 4 e 5.

Os resultados e Gráficos 4 e 5 demonstram que o grau de polimerização de todas as resinas, independente do teor de melamina e razão molar se encontram em um mesmo nível de condensação.

Tabela 10 - Resultados de cromatografia de permeação em gel (distribuição dos pesos moleculares).

Variável	Unidade	T1 (122/5)	T2 (122/15)	T3 (130/15)	T4 (105/5)	T5 (105/15)
<b>Baixo - Alto</b>						
<b>60 - 200</b>	%	43	34	33	43	41
<b>200 - 1000</b>	%	32	32	41	32	33
<b>&gt;1000</b>	%	25	34	26	25	26
<b>Mn</b>		1299	1302	741	1266	851
<b>Mw</b>		6672	4329	1848	6224	2671
<b>Dispersão (PDI)</b>		5,14	3,32	2,49	4,92	3,41

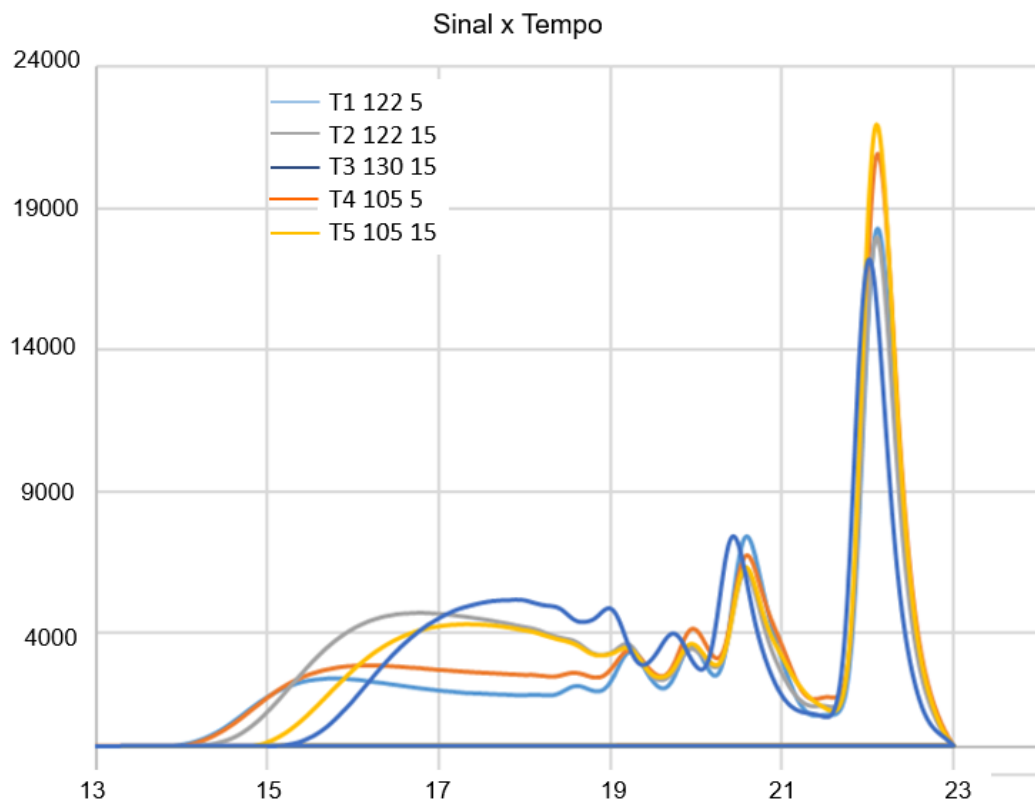
Mn – Peso molecular médio em número

Mw – Peso molecular médio

Dispersão – Mw / Mn

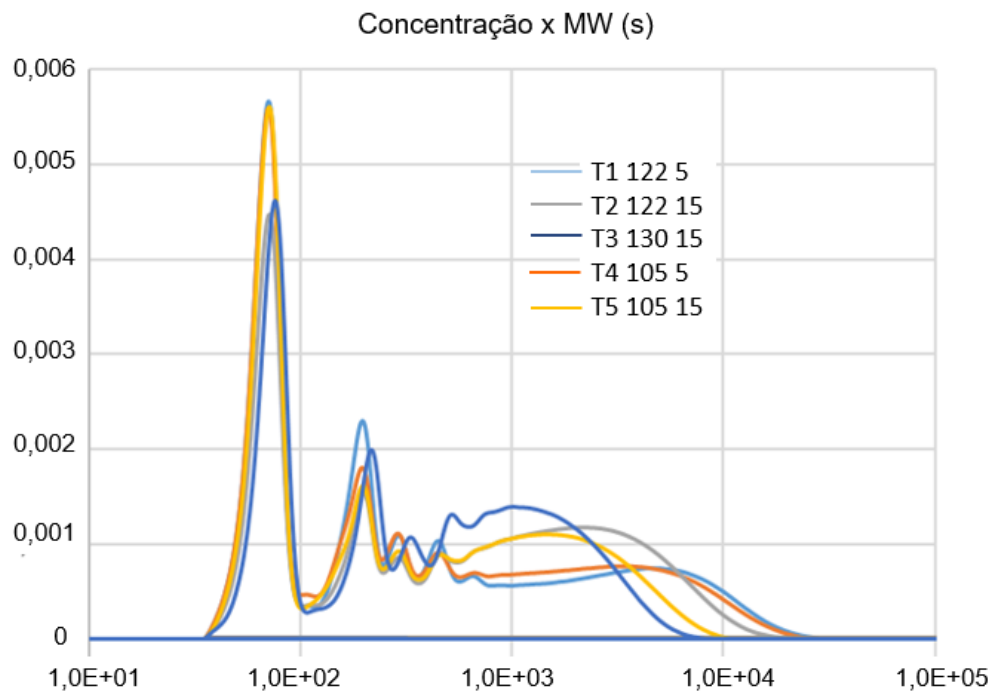
Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 4 - Cromatografia de permeação em gel das resinas utilizadas (parte1).



Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 5 - Cromatografia de permeação em gel das resinas utilizadas (parte 2).



Fonte: Autoria própria (2020).

#### 5.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Nos gráficos 6 e 7 são demonstrados os picos de espectroscopia de infravermelho que podem ser associadas com as principais ligações e funções conforme tabela 11.

A banda com pico em cerca de  $3300\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a vibrações de alongamento dos grupos hidroxila (-OH), amino (-NH<sub>2</sub>) e imina (-NH). É também uma indicação das ligações de hidrogênio formadas entre o formaldeído livre, a ureia e a melamina. Portanto, quanto maior o conteúdo de ligações de hidrogênio, mais ampla será a largura da banda. A banda em cerca de  $2960\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de alongamento C-H das pontes de metileno (-CH<sub>2</sub>-) entre as triazinas de melamina e na região da impressão digital de  $1700\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ , as 7 bandas de absorção principais a seguir estão presentes.

Os picos em  $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos a vibrações C = O de amidas primárias.

Os picos em 1540-1550  $\text{cm}^{-1}$  indicam vibrações de curvatura e deformação do anel de N-C = N no anel triazina da melamina. No caso das resinas com 15% de melamina esta curva se sobrepõe a outra, tendo pico em 1509-1514  $\text{cm}^{-1}$ .

Os picos em 1457-1467  $\text{cm}^{-1}$  indicam várias vibrações C-H.

Os picos em 1355-1360  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações de alongamento N-C-N.

Os picos em 1139-1140  $\text{cm}^{-1}$  e em 980-1003  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a (assimétrico e simétrico) vibrações de alongamento C – O de éteres alifáticos e alongamento C – N ou NCN de ligações de metileno (NCH<sub>2</sub>N). A banda em 1139-1140  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de alongamento de CO atribuída a pontes de éter (COC) entre as triazinas da melamina, enquanto a banda em 980 - 1003  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao álcool primário (R-CH<sub>2</sub>-OH) de metilolmelamina.

Os picos em 813-816  $\text{cm}^{-1}$  indicam as vibrações fora do plano do anel de triazina. Assim, os picos em cerca de 1550 e 816  $\text{cm}^{-1}$  são características importantes do anel triazina da melamina. No caso das resinas com 15% de melamina essa curva é mais intensa como o esperado.

A comparação espectral mostra todos os picos característicos das resinas aminoplásticas. A melamina está dando picos 814  $\text{cm}^{-1}$  e à partir da comparação dos espectros das cinco amostras, observamos que não há nenhuma diferença particular entre eles, exceto provavelmente o pico em 814  $\text{cm}^{-1}$  (melamina) que parece mais amplificado nas faixas da resina T2 (12215), T3 (13015) e T5 (10515). A análise mostrou que o pico em 814  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído às vibrações do anel de triazina, indicando o uso de melamina (ZHANG et al., 2013). No entanto, essa designação deve ser feita com cautela, pois os demais picos característicos de FTIR da melamina estão localizados em regiões espectrais que são ofuscadas pelos picos característicos da resina UF (MIRCESCU et al., 2012). De acordo com os resultados da análise de FTIR, as cinco amostras de resinas não apresentam diferença significativa entre elas, exceto para o pico relativos 814  $\text{cm}^{-1}$  (melamina). Finalmente, não há indicação da presença de silicatos nas amostras de teste.

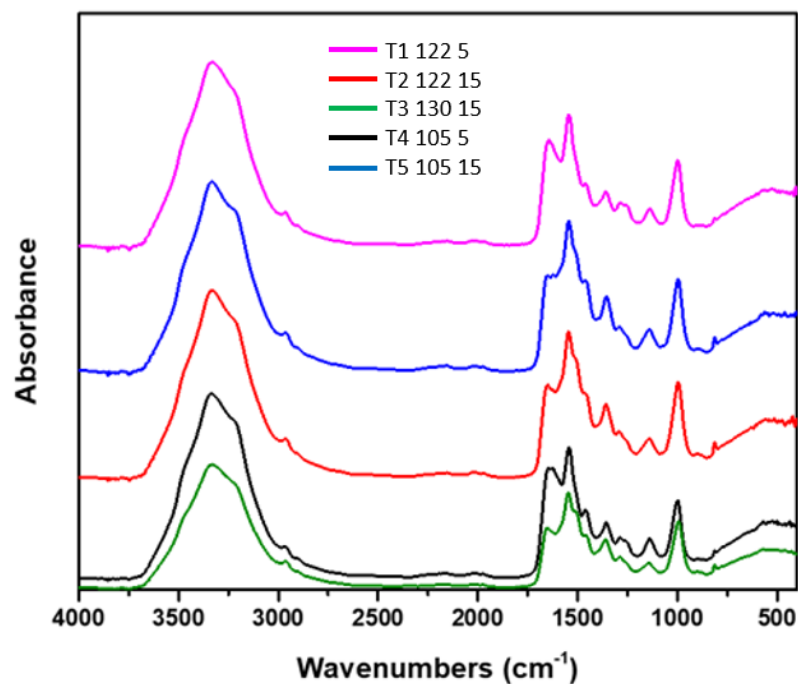


Tabela 11 - Relação FTIR com os grupos funcionais

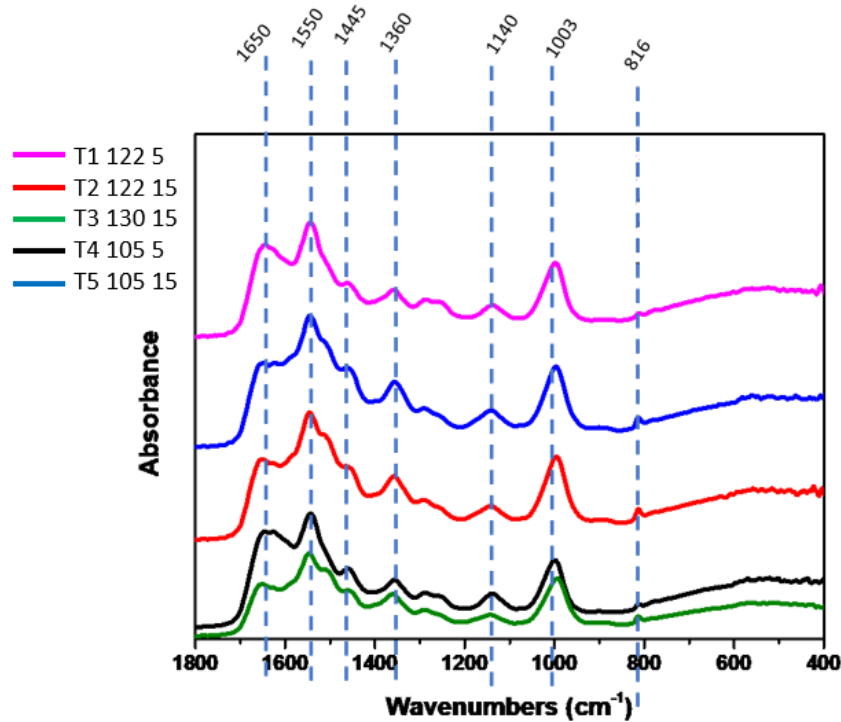
Wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )	Functional Group
3700 - 3000	O-H and N-H from -CH <sub>2</sub> OH, -NH <sub>2</sub> and >NH
3000 - 2700	Stretching vibrations of C-H in -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>2</sub> OH, >N-CH <sub>2</sub> -N- & >N-CH <sub>2</sub>
1665	C=O of aldehyde or/and C=O of -CONH <sub>2</sub>
1550	N-H of -CONH <sub>2</sub> . In general, 1550 - 1510 cm <sup>-1</sup> : N-H of -CONH- also
1505 shoulder	N-H vibrations also
1454	-N-H of (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1390	C-H of -CH <sub>2</sub> & -CH <sub>3</sub>
1356	C-N of -CONH <sub>2</sub> and -CONH-
1288	n.d.
1255	C-N of secondary amide
1140	N-CH <sub>2</sub> -N and -C-O-C-
1009	-CH <sub>2</sub> -OH (C-C-O stretching)
884	n.d.
814	Triazine ring stretching
780	-C-H and -N-H of amides

n.d. not defined

Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 6 - FTIR (4000 - 500 cm<sup>-1</sup>) das resinas utilizadas.

Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 7 - FTIR (1800 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ) das resinas utilizadas.

Fonte: Autoria própria (2020).

As resinas apresentaram grau de polimerização similar conforme cromatografia de permeação em gel, sendo possível a avaliação da influência da razão molar e teor de melamina sem a interferência do grau de polimerização nos resultados. A comparação espectral via FTIR mostra todos os picos característicos de resinas amino plásticas e a diferença observada entre as curvas confirma os teores de melamina planejados no experimento.

### 5.5 Caracterização das partículas de madeira

Em termos práticos, na indústria de painéis a qualidade e geometria das partículas é controlada por meio da granulometria, e através destes resultados e medição da espessura das partículas foi obtido o índice de esbelteza descrito na tabela 12. A Figura 27 ilustra a distribuição granulométrica das partículas utilizadas para fabricação dos painéis.

Segundo Vital et al. (1992), partículas longas e finas produzem painéis com maior resistência à flexão estática e maior estabilidade dimensional, enquanto painéis

fabricados com partículas curtas e espessas aumentam a sua resistência à tração perpendicular.

Figura 27 - Partículas classificadas após teste de granulometria.



Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 12 - Caracterização das partículas de madeira.

	Abertura da peneira (mm)	4,75	2,36	1,40	0,85	0,43	0,30	0,15	Coletor
	% de Retenção	6,0	18,6	26,7	26,2	17,3	2,5	1,7	1,1
	Espessura (mm)	0,64	0,66	0,59	0,44	0,27	0,17	0,11	-
<b>Camada Interna</b>	Espessura Média (mm)				0,49				
	Comprimento Médio (mm)				1,42				
	IE (Comprimento/Espessura)				2,9				
<b>Camada Externa</b>	% de Retenção	-	-	0,6	2,5	52,1	21,9	16,0	6,9

IE: Índice de esbeltez

Fonte: Autoria própria (2020).

Em relação aos valores de índice de esbeltez disponíveis na literatura para painéis de partículas de madeira, Naumann et al. (2008) observaram entre 8,82 e 15,97 para *Schizolobium amazonicum* e 11,80 e 24,68 para *Eucalyptus urophylla*.

Trianoski et al. (2011) obtiveram índice de esbeltez de 10,78 para *Pinus taeda*. As diferenças nos resultados são atribuídas às espécies, tipos de picadores para geração dos cavacos, espessura desejada e especificações do produto final.

## 5.6 Caracterização das propriedades físico-mecânicas

### 5.6.1 Densidade

Por se tratar de um ensaio não destrutivo, com exceção do teste de flexão, foram medidas e calculadas as densidades de todos corpos de prova antes dos demais ensaios. Não ocorreram diferenças estatísticas significativas de densidade entre os tratamentos, comparando os corpos de prova de todos os ensaios, conforme tabela 13.

Tabela 13 - Densidades dos painéis anteriormente aos ensaios.

Densidade	T1 (1225)	T2 (12215)	T3 (13015)	T4 (1055)	T5 (10515)
<b>Geral</b> (kg/m <sup>3</sup> )	<b>657 a</b> (730 – 555) (6,5)	<b>649 a</b> (715 – 563) (5,2)	<b>656 a</b> (723 – 553) (6,6)	<b>656 a</b> (719 – 547) (5,9)	<b>654 a</b> (710 – 569) (5,2)
<b>Tração Perpendicular</b> (kg/m <sup>3</sup> )	<b>655 a</b> (710 – 568) (5,3)	<b>650 a</b> (706 – 563) (4,2)	<b>656 a</b> (715 – 571) (7,5)	<b>657 a</b> (702 – 612) (4,1)	<b>654 a</b> (695 – 595) (4,0)
<b>Tração Superficial</b> (kg/m <sup>3</sup> )	<b>658 a</b> (730 – 555) (10,2)	<b>647 a</b> (715 – 564) (8,4)	<b>660 a</b> (723 – 578) (7,4)	<b>660 a</b> (719 – 547) (9,6)	<b>655 a</b> (710 – 576) (7,9)
<b>Inchamento 24 h</b> (kg/m <sup>3</sup> )	<b>662 a</b> (715 – 568) (6,7)	<b>649 a</b> (707 – 572) (5,5)	<b>662 a</b> (711 – 553) (7,4)	<b>654 a</b> (698 – 554) (7,3)	<b>654 a</b> (696 – 569) (6,0)
<b>Resistência à umidade</b> (kg/m <sup>3</sup> )	<b>654 a</b> (697 – 564) (5,1)	<b>648 a</b> (690 – 607) (3,7)	<b>649 a</b> (688 – 586) (3,4)	<b>655 a</b> (692 – 613) (3,9)	<b>655 a</b> (685 – 584) (3,6)

Valores médios seguidos de (máxima – mínima) e (coeficiente de variação); letras iguais em uma mesma linha indicam igualdade ao nível de 95% de probabilidade (teste Tukey).

Fonte: Autoria própria (2020).

Com as densidades apresentadas na tabela 13 divididas pela densidade média da madeira de *Pinus* utilizada, considerada 425 kg/m<sup>3</sup> conforme informado pela Berneck, as razões de compactação ficaram entre 1,5 e 1,6, resultados de acordo com descrito por MALONEY (1993), para painéis de partículas, que indica uma faixa de 1,3 a 1,6.

Para cálculo teórico da quantidade de partículas utilizada na fabricação de cada painel em laboratório, o objetivo foi uma densidade próxima à praticada nos painéis de partículas resistentes à umidade de mercado de 600 a 660 kg/m<sup>3</sup>, que foi atendido conforme médias apresentadas na tabela 13.

### 5.6.2 Propriedades Físico-mecânicas

Os resultados da avaliação das propriedades físico mecânicas dos painéis fabricados com partículas de *Pinus* spp, utilizando 5 diferentes resinas variando as razões molares e teores de melamina, em condições de laboratório, são apresentados na Tabela 14 e referenciados em comparativo com a normatização vigente.

Tabela 14 - Propriedades físico-mecânicas dos painéis.

Testes	T1 (122-5)	T2 (122-15)	T3 (130-15)	T4 (105-5)	T5 (105-15)	NBR 14810:2 2018 P3 (P2)
Resistência à Tração Perpendicular (N/mm <sup>2</sup> )	<b>0,93 b</b> (1,08 – 0,71) (9,5)	<b>0,92 b</b> (1,10 – 0,66) (10,9)	<b>1,10 a</b> (1,37 – 0,82) (13,6)	<b>0,87 b</b> (1,12 – 0,70) (10,6)	<b>0,74 c</b> (0,85 – 0,62) (8,8)	≥ 0,45 (≥ 0,35)
Resistência à Tração Superficial (N/mm <sup>2</sup> )	<b>1,13 b</b> (1,56 – 0,60) (25,3)	<b>1,07 b</b> (1,39 – 0,74) (18,5)	<b>1,64 a</b> (1,91 – 1,42) (10,9)	<b>1,00 b</b> (1,41 – 0,66) (22,5)	<b>1,05 b</b> (1,40 – 0,51) (25,2)	≥ 1
Flexão Estática (N/mm <sup>2</sup> )	<b>14 a</b> (15,0 – 12,5) (8,7)	<b>12 a</b> (14,0 – 11,1) (10,9)	<b>12 a</b> (14,3 – 11,3) (10,8)	<b>12 a</b> (13,3 – 9,0) (16,8)	<b>12 a</b> (13,9 – 10,4) (16,4)	≥ 14 (≥ 11)
Absorção 24 h (%)	<b>36 ab</b> (46,6 – 30,7) (14,8)	<b>33 a</b> (40,8 – 26,7) (10,4)	<b>40 bc</b> (52,0 – 31,6) (16,9)	<b>47 d</b> (67,7 – 35,0) (19,7)	<b>43 cd</b> (56,4 – 34,8) (12,6)	NA
Inchamento 24 h (%)	<b>11,4 b</b> (12,9 – 9,3) (8,8)	<b>10,2 ab</b> (11,4 – 9,2) (5,2)	<b>9,3 a</b> (10,0 – 8,7) (5,1)	<b>14,8 c</b> (22,5 – 11,1) (23,4)	<b>13,5 c</b> (15,9 – 10,7) (10,9)	≤ 14 (≤ 22)

Valores médios seguidos de (máxima – mínima) e (coeficiente de variação); letras diferentes em uma mesma linha diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade (teste Tukey). O número de casas decimais apresentado para média segue a NBR 14810-2:2018.

Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados das propriedades físico-mecânicas apresentados na tabela 14 demonstram que os painéis fabricados com a resina (T3) de maior razão molar (1,30) e maior quantidade de melamina (15%) apresentam a maior resistência à tração perpendicular, maior resistência à tração superficial, além do menor inchamento 24 h, para o mesmo teor de melamina, que confirmam a observação de Ayrilmis e Nemli (2017) que destacam que quando a razão molar de formaldeído é aumentada no adesivo, existe melhoria nas propriedades do painel.

Os menores resultados de tração perpendicular e maiores absorções e inchamentos 24 h foram obtidos nos painéis fabricados com resinas de menor razão molar (1,05). A influência da razão molar foi observada em resinas com teores de melamina diferentes, ou seja, os resultados foram melhores quanto mais alta a razão molar da resina, com maior destaque para o inchamento 24 h. Conforme Dunky e Niemz (2002), uma razão molar menor F / U também deve resultar em maior cristalinidade do UF curado, propriedades mecânicas inferiores (por exemplo, ligação interna), um menor grau de reticulação, portanto, comportamento termoplástico mais pronunciado dos produtos (perceptíveis por uma maior tendência a fluência), bem como maior inchamento de espessura, maior absorção de água e adesivos mais propensos a degradação hidrolítica.

A relação entre o teor de melamina e inchamento demonstrou que o aumento do teor de melamina proporcionou ganhos de propriedades hidrofóbicas conforme descrito por S.Chow (1973), Dunky (1984) e Higuchi et al. (1979).

Os resultados de flexão estática obtidos não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos conforme teste Tukey, e atingiram a especificação mínima para classificação P2 conforme NBR 14810:2018, porém apenas o tratamento 1 atingiu a especificação mínima de 14 N/mm<sup>2</sup> para classificação P3.

### **5.6.3 Resistência à umidade**

Os resultados dos ensaios de resistência à umidade, conhecidos como V313 (ensaio cíclico) dos painéis fabricados com as resinas variando teor de melamina e razão molar estão apresentados na tabela 15.

Como descrito na NBR 14810-2:2018 e metodologia de ensaios, as amostras foram submetidas a três ciclos de sete dias para posterior determinação das resistências, porém após o primeiro ciclo de sete dias, as amostras foram medidas para observação do inchamento. Esta observação é importante para verificar se desde o início do teste o comportamento das amostras é mantido, até porque, no caso de se tratar de um ensaio prolongado, já se torna possível observar tendências e até não atendimento da norma em apenas sete dias.

Tabela 15 – Inchamento e resistência à tração perpendicular dos painéis após teste cíclico.

Testes	T1 (122-5)	T2 (122-15)	T3 (130-15)	T4 (105-5)	T5 (105-15)	NBR 14810:2 2018 P3
*Inchamento após 1º ciclo (%)	22,1	14,4	7,0	25,1	22,2	*
Inchamento (%)	<b>34,0 c d</b> (40,0–26,5) (10,7)	<b>22,6 b</b> (27,2–19,4) (8,1)	<b>13,0 a</b> (15,9–9,3) (11,0)	<b>36,5 d</b> (49,7–26,7) (19,4)	<b>31,8 c</b> (39,7–23,0) (15,3)	≤ 13
Tração Perpendicular (N/mm <sup>2</sup> )	<b>0,13 c d</b> (0,18 – 0,06) (27,7)	<b>0,25 a</b> (0,38 – 0,11) (35,4)	<b>0,22 a b</b> (0,30 – 0,15) (16,6)	<b>0,08 d</b> (0,18 – 0,03) (46,4)	<b>0,18 b c</b> (0,34 – 0,06) (53,3)	≥ 0,13

Valores médios seguidos de (máxima – mínima) e (coeficiente de variação); letras diferentes em uma mesma linha diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade (teste Tukey).

\*Esta medição não consta no procedimento do ensaio, foi realizada apenas como comparativo.

Fonte: Autoria própria (2020).

Conforme tabela 15 os resultados de resistência à umidade foram melhores no tratamento 3 que utilizou resina de maior razão molar (1,30) e maior teor de melamina (15%), além disso, foi o único tratamento que atendeu as especificações P3 (MDP Resistente à umidade) conforme NBR 14810-2:2018.

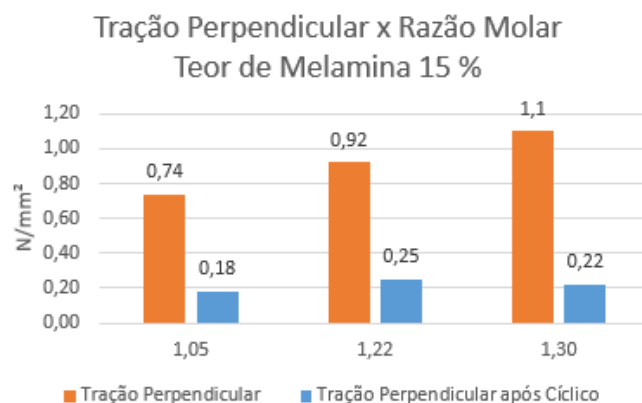
Observa-se no inchamento após primeiro ciclo, a tendência de melhores resultados após teste cíclico completo nos painéis que utilizaram resinas com razões molares 1,30 e 1,22 respectivamente e com teor de melamina em 15%. Os resultados menos expressivos foram nos painéis do tratamento T4 com menor razão molar e menor teor de melamina 5%.

Confirmando às expectativas e conforme descrito na literatura, os piores resultados de resistência à umidade foram os apresentados pelo tratamento 4 com menor razão molar (1,05) e menor teor de melamina (5%), porém ressalta-se que as condições estabelecidas para este tratamento enquadraram os painéis produzidos como aptos à classe P2 – uso interno não estrutural, classe esta que compreende o maior volume de produção industrial e projetos de pesquisa, e em classe de emissão E1 (baixa emissão de formol).

Os resultados dos tratamentos T1 (Rm 1,22 5%) e T5 (Rm 1,05 15%) foram similares estatisticamente, demonstrando que a perda de resistência à umidade decorrente da redução da razão molar de 1,22 para 1,05 é compensada pelo aumento do teor de melamina de 5% para 15%.

Os gráficos 8 a 13, isolando as variáveis teor de melamina e razão molar, demonstram a significativa perda de resistência do painel após ensaio cíclico, através de comparação dos resultados de tração perpendicular e tração perpendicular após teste de resistência a umidade (cíclico). A baixa resistência a hidrólise das ligações amino metileno, especialmente em temperaturas elevadas, destacada por YAMAGUCHI et al. (1980), ficou evidente.

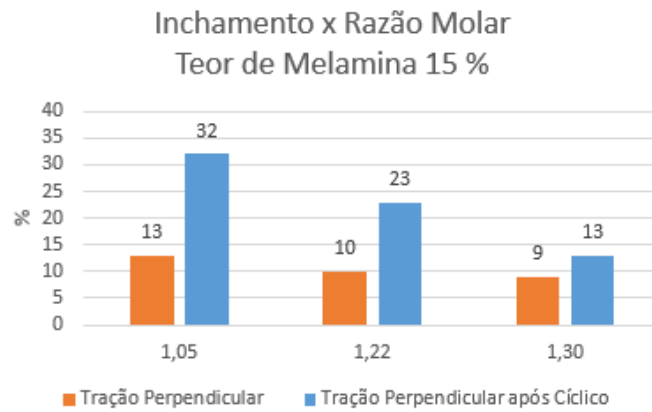
Gráfico 8 - Tração Perpendicular x Razão Molar com teores de melamina em 15%.



Fonte: Autoria própria (2020).

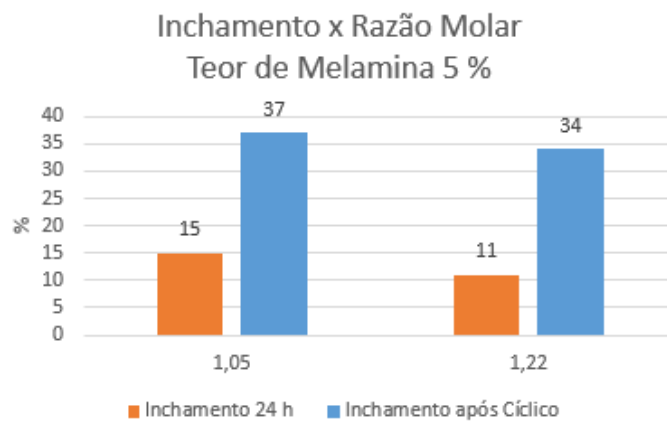


Gráfico 9 - Inchamento x Razão Molar com teores de melamina em 15%.



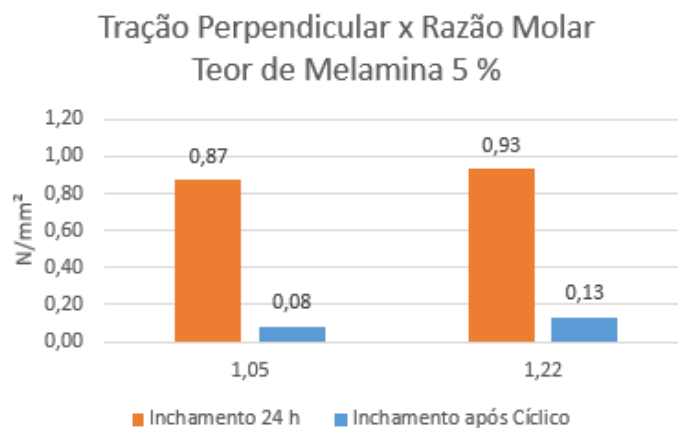
Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 10 - Inchamento x Razão Molar com teores de melamina em 5%.



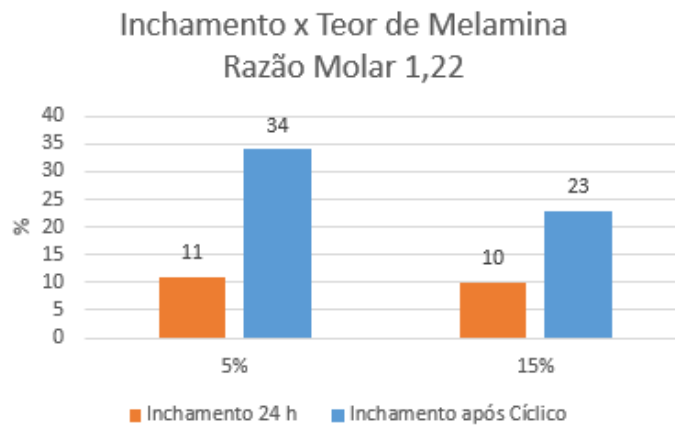
Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 11 - Tração Perpendicular x Razão Molar com teores de melamina em 5%.



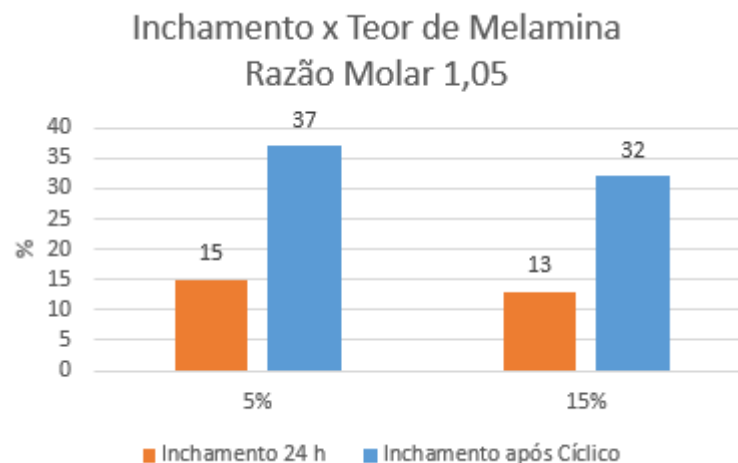
Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 12 - Inchamento x Teor de Melamina em resinas de razão molar 1,22.



Fonte: Autoria própria (2020).

Gráfico 13 - Inchamento x Teor de Melamina em resinas de razão molar 1,05.



Fonte: Autoria própria (2020).

Além disso, os gráficos evidenciam a tendência de maiores resistências à umidade pelo aumento do teor de melamina que, de acordo com Dunky (2002, a adição de melamina a uma resina UF ou o aumento do conteúdo de melamina em uma resina MUF aumenta a estabilidade da resina contra a hidrólise, pois a fortificação da resina UF pela melamina é baseada na estrutura aromática do anel da melamina, que leva a uma estabilização da ligação C-N entre o grupo amida da melamina e o grupo metilol com melhor resistência à hidrólise da ligação C-N entre o anel de melamina e o grupo metilol.

O incremento da razão molar aumentou os resultados de resistência à umidade, e de acordo com Ayrilmis e Nemli (2017), isso ocorre porque a razão molar de formaldeído-uréia afeta significativamente o desempenho da ligação entre as partículas do painel devido à sua reatividade como consequência do conteúdo de formaldeído livre e seu grau de reticulação na resina curada. O aumento da reatividade e reticulação do adesivo e a taxa de endurecimento em adesivos de maior razão molar de formaldeído / uréia resulta em uma estrutura do painel mais compacta. Por este motivo, aumenta as propriedades mecânicas, diminui o inchamento em espessura e absorção de água e melhora a rugosidade da superfície devido ao alto grau de reticulação e a entrada de água no painel é restrita.

#### **5.6.4 Perfil de densidade**

Na tabela 16 e gráficos 14,15,16,17 e 18 observam-se os resultados das análises de perfil de densidade, que se apresentaram coerentes com perfis de densidade de painéis de partículas, com picos de densidade nas faces e decréscimo de valores na região central conforme explicado por Kelly (1977) que descreveu que na prensagem a taxa de transferência de calor ocorre das camadas superficiais para o centro do painel, onde nos primeiros instantes de prensagem, ocorre a formação de vapor nas faces do colchão, facilitando sua compressão e enquanto isso, o centro do painel encontra-se frio, resistindo à compressão. Quando o centro atinge a temperatura que permitiria uma maior compactação, o painel já atingiu a espessura desejada, não sendo mais compactado e isso resulta em maior densificação nas camadas superficiais do que no centro, e define o perfil de densidade.

As médias de densidade máxima, densidade máxima (pico) e densidade mínima sobre a média se apresentaram similares estatisticamente, demonstrando boa consolidação (conformação das partículas), também observada pelo aspecto visual do fechamento lateral dos painéis em todos os tratamentos.

Tabela 16 - Resultados do Perfil de Densidade.

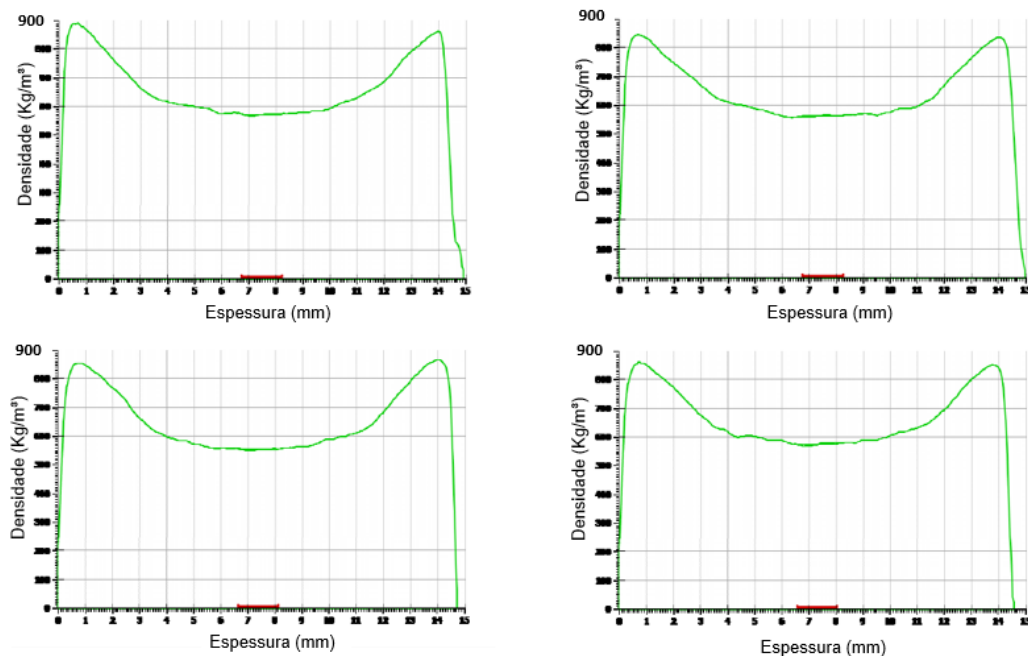
Variáveis	T1 (122-5)	T2 (122-15)	T3 (130-15)	T4 (105-5)	T5 (105-15)
<b>Pico Máximo (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>857 a</b> (889 – 836) (1,9)	<b>830 a</b> (869 – 771) (3,8)	<b>827 a</b> (876 – 790) (4,0)	<b>838 a</b> (910 – 777) (6,4)	<b>846 a</b> (899 – 804) (4,0)
<b>Densidade Média (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>647 a</b> (657 – 636) (1,4)	<b>646 a</b> (666 – 627) (2,5)	<b>659 a</b> (676 – 636) (2,5)	<b>657 a</b> (708 – 630) (5,3)	<b>646 a</b> (648 – 645) (0,2)
<b>Densidade Mínima / Média</b>	<b>0,86 b</b> (0,88 – 0,84) (1,98)	<b>0,87 ab</b> (0,89 – 0,86) (1,72)	<b>0,88 ab</b> (0,88 – 0,88) (0)	<b>0,89 a</b> (0,90 – 0,88) (1,07)	<b>0,87 ab</b> (0,88 – 0,85) (1,45)

Valores médios seguidos de (máxima – mínima) e (coeficiente de variação); letras diferentes em uma mesma linha diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade (teste Tukey).

Fonte: Autoria própria (2020).

## T1 1225

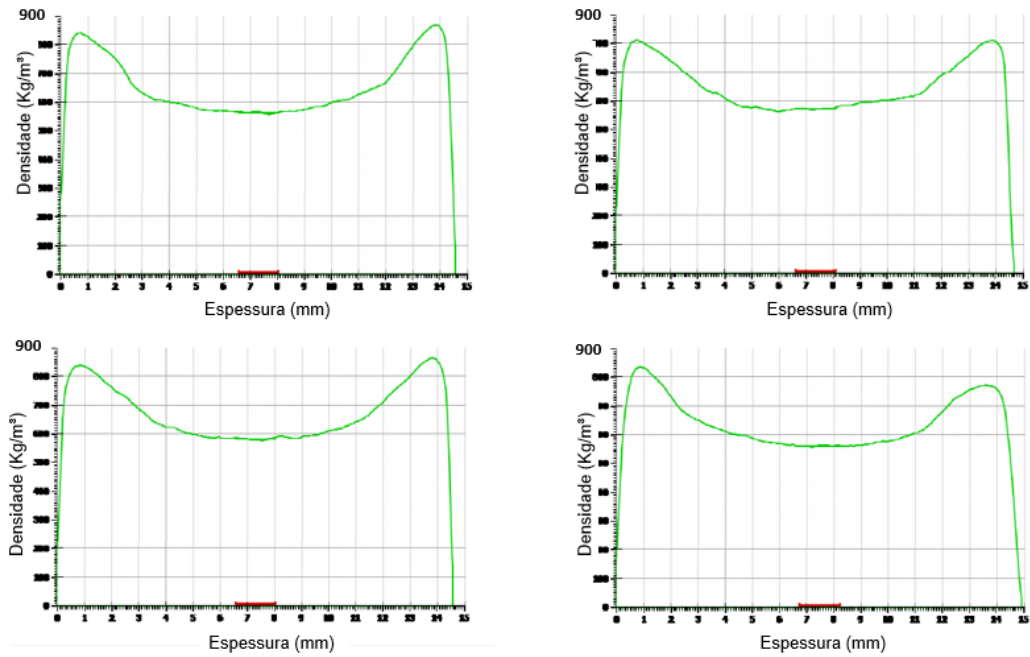
Gráfico 14 - Perfis de densidade das amostras T1.



Fonte: Autoria própria (2020).

T2 12215

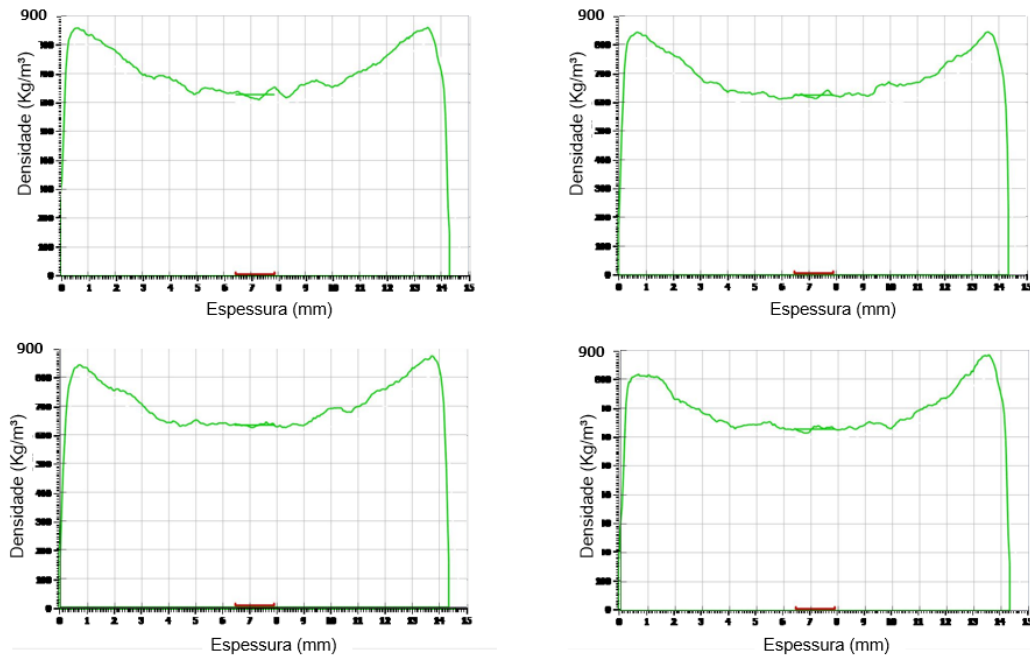
Gráfico 15 - Perfis de densidade das amostras T2.



Fonte: Autoria própria (2020).

T3 130 15

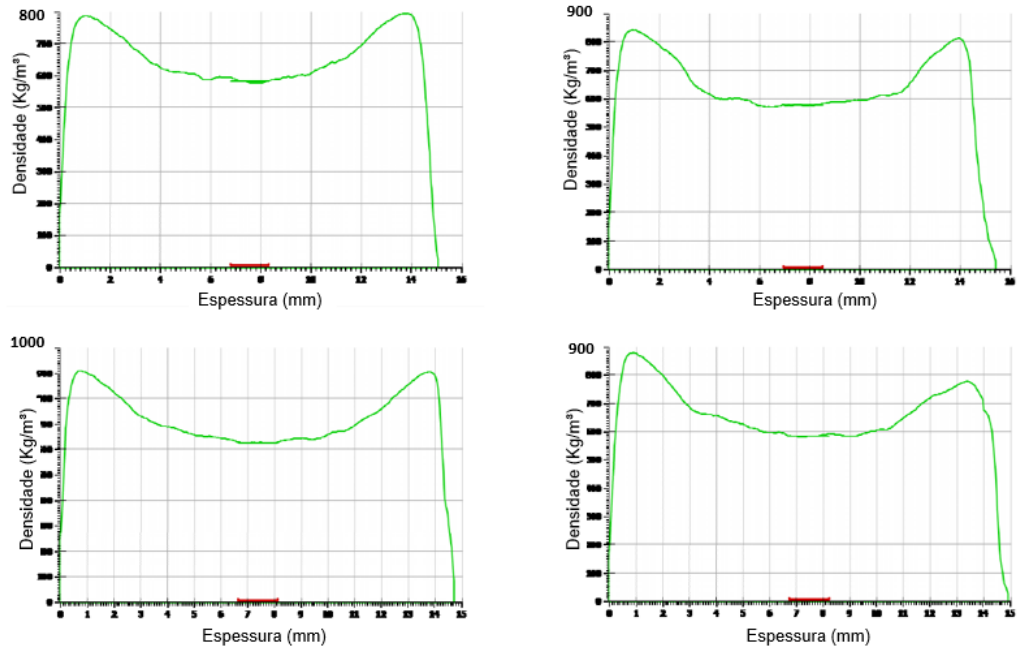
Gráfico 16 - Perfis de densidade das amostras T3.



Fonte: Autoria própria (2020).

T4 1055

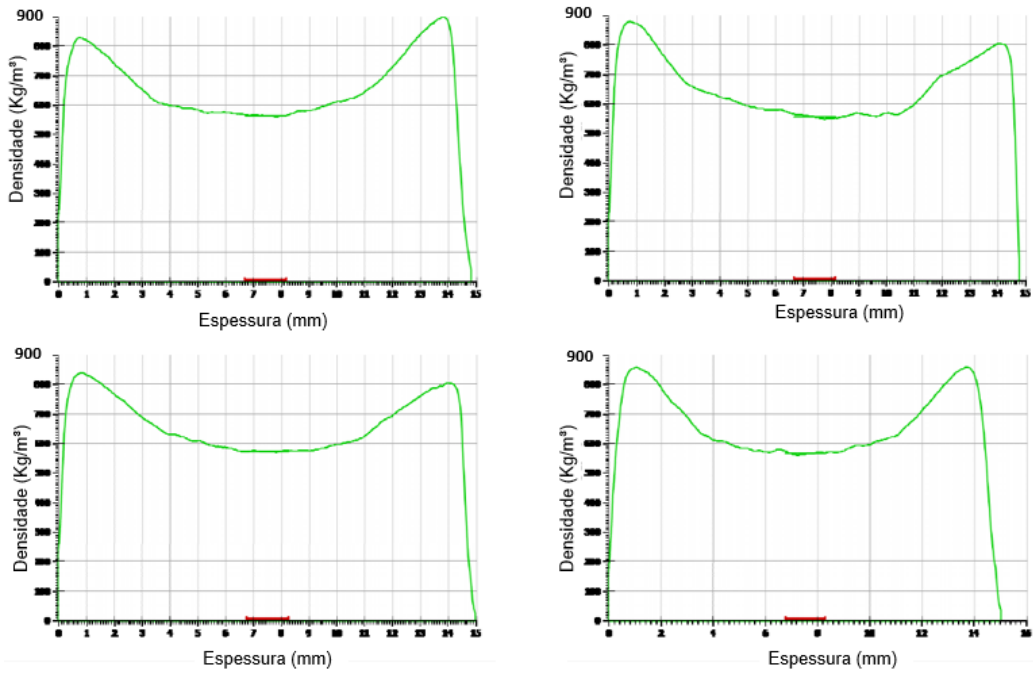
Gráfico 17 - Perfis de densidade das amostras T4.



Fonte: Autoria própria (2020).

T5 105 15

Gráfico 18 - Perfis de densidade das amostras T5.



Fonte: Autoria própria (2020).

### 5.7 Teor de emissão de formaldeído – Perforator

Os resultados de emissão de formaldeído livre, apresentados na tabela 17 demonstram diferenças estatísticas e os resultados corroboram que, quanto maior a razão molar, é observada maior emissão de formaldeído. Porém, o teor de melamina aparentemente não influenciou os resultados, uma vez que o cálculo de razão molar foi realizado considerando mols de F / mols U+M.

Tabela 17 - Emissão de Formaldeído (Teste Perforator)

Testes	T1 (122/5)	T2 (122/15)	T3 (130/15)	T4 (105/5)	T5 (105/15)	NBR 14810:2 2018
Emissão de formaldeído Perforator (mg CH <sub>2</sub> O /100g)	<b>11,8 b</b> (12,8 – 10,3) (9,3)	<b>10,1 b</b> (11,1 – 9,3) (7,9)	<b>19,0 a</b> (20,2 – 16,1) (10,1)	<b>4,5 c</b> (4,7 – 4,1) (5,1)	<b>5,8 c</b> (6,0 – 5,3) (5,4)	<b>E1 ≤ 8</b> <b>20 ≥ E2 &gt; 8</b>
Classe	E2	E2	E2	E1	E1	

Valores médios seguidos de (máxima – mínima) e (coeficiente de variação); letras diferentes em uma mesma linha diferem entre si ao nível de 95% de probabilidade (teste Tukey). O número de casas decimais utilizado para médias está conforme NBR 14810-2:2018.

Fonte: Autoria própria (2020).

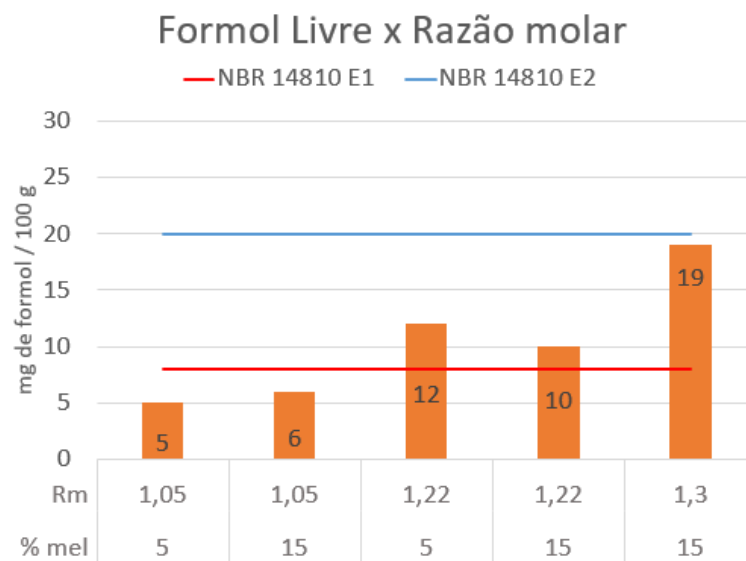
No gráfico 19 é possível observar, conforme esperado, a tendência de aumento da emissão de formol livre quanto maior a razão molar da resina utilizada. Conforme Pizzi (2014), as emissões de formaldeído dependem do tipo de ligação de formaldeído dentro da rede de polímero, onde o formaldeído ligado na forma de grupos metilol podem ser liberados mais facilmente em comparação com formaldeído incorporado em pontes de metileno mais estáveis. Em resinas de baixa razão molar, como no caso das resinas de razão molar 1,05 fabricadas neste estudo, existe uma maior quantidade de grupos metilol esperada, devido ao aumento de adição de uréia final, ou seja, adicionada e normalmente não condensada.

Deve-se ressaltar que todos os tratamentos resultaram em valores de formol livre enquadrados na classe E2 de emissão, classe esta adotada por grande maioria das empresas brasileiras na produção e comercialização de painéis reconstituídos em território nacional. Além disso, os tratamentos 4 e 5 estão enquadrados na classe E1, principal classe utilizada na Europa.

Os valores determinados contribuem de forma decisiva na consolidação de informações referentes à emissão de formol e seus impactos em painéis reconstituídos face escassez, em literatura, destas informações.

Como referência Yong et al. (2007) fabricou painéis utilizando partículas de *Pinus spp* e resinas MUF com 6 e 12% de melamina, e razões molares 1,05; 1,15; 1,25 e obteve resultados de perforator de 5,8; 9,5 e 13,2 mg/100g respectivamente.

Gráfico 19 - Emissão de formol dos painéis x Razão Molar das resinas utilizadas.



Fonte: Autoria própria (2020).



## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e discutidos, conclui-se que:

### **Resinas:**

As características principais das resinas experimentais produzidas se apresentaram dentro das especificações esperadas, similares aos praticados à nível industrial, e comparáveis entre si.

A redução da razão da molar reduz a reatividade das resinas conforme maiores temperaturas de ativação e maiores picos apresentados no DSC e conforme *gel time*.

O maior teor de melamina aumenta a temperatura de ativação e diminui o calor específico da reação, necessitando de processos de cura mais longos.

### **Partículas:**

As dimensões das partículas de *Pinus spp.* se apresentaram similares aos valores encontrados industrialmente. Para camada interna apresentaram comprimento de 1,42 mm, espessura de 0,49 mm e índice de esbeltez de 2,9 e a classificação granulométrica da camada externa com 54,6 % entre 0,43 mm e 0,85 mm e 44,8% abaixo de 0,43 mm.

### **Painéis:**

A classificação P3 que atesta resistência à umidade, foi atingida em todas as propriedades, com exceção da flexão estática, apenas no tratamento T3 utilizando resina de razão molar 1,30 e teor de melamina 15%.

Todos os resultados das propriedades físico-mecânicas dos painéis atenderam as especificações da classificação P2 da norma NBR 14810-2:2018, e com exceção da Flexão estática devido a amostragem insuficiente, foram influenciados pela variação de razão molar e teores de melamina, com diferenças significativas para os testes de inchamento 24 h e resistência à umidade.

O aumento da razão molar e aumento do teor de melamina aumentou a resistência à umidade dos painéis, com destaque para o inchamento após ensaio cíclico.

Os resultados do ensaio não destrutivo de perfil de densidade apresentaram painéis com maior densificação nas faces, decorrentes da maior presença de partículas de menor granulometria, e centro do painel com menores densidades, comportamento este que ratifica a efetividade do ciclo de prensagem adotado.

As emissões de formaldeído atenderam os limites estabelecidos na NBR 14810-2:2018, sendo atingida classificação E1 para painéis produzidos com resinas de razão molar 1,05 e classificação E2 para painéis produzidos com resinas de razão molar 1,22 e 1,30. Nenhuma condição com classificação E1 atingiu resultados de resistência à umidade após teste cíclico (classificação P3), e para tanto seria necessário possivelmente aumento do teor de melamina além dos 15% utilizados.

Os resultados demonstram aumento da emissão com o aumento da razão molar, não sendo influenciados significativamente pelos teores de melamina utilizados.

## REFERÊNCIAS

**ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14810-2. Painéis de partículas de média densidade. 2018.**

ARTNER, M. **Incorporação de celulose microfibrilada durante síntese de adesivo ureia-formaldeído.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2020.

AYRILMIS, N; NEMLI, G. EFFECT OF ADHESIVE TYPE ON THE QUALITY PROPERTIES OF PARTICLEBOARD. **International Scientific Journal."Machines Technologies"**. Instanbull, Turkey, p. 364-365. 2017.

BALDIN, T.; GRASSMAN DA SILVEIRA, A.; ARGENTA, B.; CANCIAN, L.; LIMA, L.; HASELEIN, C. Qualidade de painéis aglomerados produzidos com diferentes proporções de madeira e capim-annoni. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Pernambuco, vol. 11, núm. 3, pp. 230-237, 2016.

BELINI, U. L.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR, H.; TOMAZELLO FILHO, M. Density profile as a tool in assessing quality of new composite. **Materials Research** (São Carlos. Impresso), v. 17, p. 138-145, 2013.

BELINI, U. L.; FIORELLI, J.; SAVASTANO JR, H.; LEITE, M. K. ; TOMAZELLO FILHO, M. . Formaldeído Livre em Painéis de Eucalipto e Cana-de-Açúcar. **Ciência da Madeira**, v. 6, p. 94-99, 2015.

BONO, A., BENG, Y. K., SIAMBUM, N. J. Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF) Resin: The Effect of Number of Reaction Stages and Mole Ratio on Resin Properties. **Jurnal Teknologi**, 38, 43-52, 2003.

BOONSTRA, Michiel J.; PIZZI, Antonio; ZOMERS, F.; OHLMEYER, Martin; PAUL, Wulf. The effects of a two stage heat treatment process on the properties of particleboard. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Germany, v. 64, p. 157-164, 2006.

BRITO, Flávia Maria Silva. **Produção e Avaliação da Qualidade de Painéis Aglomerados constituídos por partículas de bagaço de cana-de-açúcar e**

**bambu**. Orientador: Geraldo Bortoletto Júnior. Tese (Doutorado em Ciências) - ESALQ - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2018.

CHEN, Y Z; XIAO, H. Characterization of pre-curing behavior of urea-formaldehyde resin affected by different temperatures. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, Sichuan, China, v. 77, p. 1-8, 2017.

CHIPANSKI, Edielma do Rocio. **Proposição para melhoria do desempenho ambiental da indústria de aglomerado no Brasil**. Orientador: Dimas Agostinho da Silva. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

CHOW, S.; STEINER, P.R.; TROUGHTON, G.E. **Wood Science**. Vol 8 343-349, 1975.

COELHO, M. C. S. D. M. **O formaldeído em ambiente laboral: determinação do ácido fórmico em urina de trabalhadores de uma fábrica produtora de formaldeído**. [s.l.] Universidade do Porto, 2009.

DORIEH, A. et al. Comparison of the properties of urea- formaldehyde resins by the use of formalin or urea formaldehyde condensates. **Journal of Adhesion Science and Technology**, p. 1-15, 2018.

DUNKY, M. **Holzforsch**. Holzverwert.; 37-75, 1985.

DUNKY, M. '**Duroplastics**', Vol. 10 (ed. W. Woebcken), Carl Hanser, Munich and Vienna, p. 593, 1988.

DUNKY M., Urea-Formaldehyde (UF) Adhesive Resins for Wood, **International Journal of Adhesion & Adhesives**,18, 95-107, 1998.

DUNKY, M. Chemistry of Adhesives: melamine resins. In: M.DUNKY. **Wood adhesion and glued products: state of the art**. Luxemburg: Office For Official Publications Of The European Communities. Vol. 1. p. 1-161, 2002.

DUNKY, M.; NIEMZ, P. Holzwerkstoffe und Leime: technologie und Einflussfaktoren. **Springer Berlin Heidelberg**; 2002.

ELEOTÉRIO, J. R. **Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina**. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) -Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2000.

HAUPTMANN, M.; LUBIN, J.H.; STEWART P.A.; HAYES, R.B.; BLAIR, A. Mortality from solid cancers among workers in formaldehyde industries. **Am J Epidemiol**. 2004.

HEMMILÄ, V. et al. "Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels—A Review." **Rsc Advances** 7.61, 38604-38630, 2017.

HIGUCHI M, SAKATA I. J. **Jap. Wood Res Soc.** (Mok. Gakk.); 25:496,1979.

HSE, C.-Y., FU, F., PAN, H. (2008). Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particleboards. **FOREST PRODUCTS JOURNAL**, Lagrange, USA 58(4), 56-61, 2008.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório IBA 2020**. São Paulo. 2020

IWAKIRI, S. **A influência d variáveis de processamento sobre propriedades das chapas de partículas de diferentes espécies de Pinus**. 130 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1989.

IWAKIRI, S. Painéis de madeira reconstituída. Curitiba Fupef 247 p. 2005.

IWAKIRI, S.; ANDRADE, A.; CARDOSO JUNIOR, A. A.; CHIPANSKI, E.; PRATA, J.; ADRIAZOLA, M.. Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina MUF. **CERNE**: Universidade Federal de Lavras, Lavras, v. 11, ed. 4, p. 323-328, 2005.

JOHNSSON, B.; ROFFAEL, E.; BEHN, C. Assessment of lowering formaldehyde release of particleboards using urea as a scavenger by chamber, perforator and flask method. **International Wood Products Journal**, [s. l.], v. 5, ed. 1, p. 50-54, 2014.

KASBAUER F, MERKEL D, WITTMANN OZ. **Anal. Chem.** 281:17, 1976.

KELLY, M. W. **A Critical literature review of relationships between processing parameters and physical properties of particleboards**. U.S. For. Prod. Lab. General Technical Report FPL-10, 66 p. 1977.

KIM, S., KIM, H. J., KIM, H. S., LEE, Y. K., and YANG, H. S. (2006). “Thermal analysis study of viscoelastic properties and activation energy of melamine-

modified urea-formaldehyde resins,” *Journal of Adhesion* 20(8), 803-816.

KOJIMA, Y.; SUZUKI, S. Evaluating the durability of wood-based panels using internal bond strength results from accelerated aging treatments. *Japan Wood Science*, Shizuoka, Japan, v. 57, p. 7-13, 2010.

KUMLIN, K.; SIMONSON, R. *Die Angew Makromol Chem.*1981.

LEE, S.; PARK, J.; PARK, S.; HWANG, W. Effects of Melamine on the Properties of Medium-Density Fiberboard Fabricated with Urea-Based Resins. **FOREST PRODUCTS JOURNAL**, Lagrange, USA Lagrange, USA, v. 62, ed. 3, p. 207-213, 2011.

LEI, H.; PIZZI, A.; DU, G.; DESPRES, A. Variation of MUF and PMUF Resins Mass Fractions during Preparation. *Journal of Applied Polymer Science*, [s. l], v. 100, p. 4842-4855, 2005.

LESSMANN, V. **Estudo da reação de cura de resinas uréia-formol por espectrometria de ressonância magnética nuclear**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.

LUO *et al.* “Effect of Melamine Allocation Proportion on Chemical Structures and Properties of Melamine-Urea- Formaldehyde Resins” *BioResources* 10(2), 3265-3276. 2015

MALONEY, T. M. **Modern particleboard & dry-process fiberboard manufacturing**. San Francisco: Miller Freeman, 672 p.1989.

MALONEY, T. M. **Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing**. 2. ed. São Francisco: Miller Freeman, 689 p. 1993.

MANTANIS, G.; ATHANASSIADOU, E.; BARBU, M.; WIJNENDAELE K. Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries, **Wood Material Science & Engineering**. University of Florida. 2017.

MAO, A., HASSAN, E. B., and KIM, M. G. “The effects of adding melamine at different resin synthesis points of low mole ratio urea-melamine-formaldehyde (UMF) resins,” *BioResources* 8(4), 5733-5748. 2013.

- MATOS, J. L. M. **Ciclo da prensa em chapas de partículas estruturais Waferboards**. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1988.
- MEYER B., **Urea-Formaldehyde Resins**, Addison-Wesley, London, 1979.
- MINOPOLOU, E., DESSIPRI E., CHYSSIKOS G. D., GIONIS V., PAIPETIS A., PANAYIOTOU C., Use of NIR for Structural Characterization of UreaFormaldehyde Resins, **International Journal of Adhesion & Adhesives**, 23, 473-484. 2003.
- MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. London: Southern Illinois University Press, 1974.
- MYERS, G. E., and KOUTSKY, J. A. "Formaldehyde liberation and cure behavior of urea-formaldehyde resins," *Holzforschung* 44(2), 117-126. 1990.
- PAIVA, N. **Desenvolvimento de uma resina ureia formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina**. 2010. 54 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010.
- PIZZI, A., MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology** (2nd ed.). New York: Marcel Dekker. 2003.
- PIZZI, A. "Synthetic adhesives for wood panels." *Reviews of Adhesion and Adhesives*, vol 42 85-126. 2014.
- PRIME, R. B., **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, (E. A. Turi, ed.), Academic Press, New York, 435-559.1981.
- QUE, Z.; FURUNO, T.; KATOH, S. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea–formaldehyde resin: Building and Environment. **ScienceDirect**, Japan, v. 42, p. 1242-1249, 2005.
- RAZERA, D. **Estudo sobre as interações entre as variáveis do processo de produção de painéis aglomerados e produtos moldados de madeira**. Orientador: Setsuo Iwakiri. 2006. 144 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- ROFFAEL E. Formaldehyde release from wood-based panels—a review. **Holz Roh. Werkst.**;47:41–5.1989.

ROFFAEL, E.; JOHANSSON, B. 2012. Perforator method in balance. Int. **Wood Products Journal**, 3: 43-50, 2012.

SALTHAMMER, T.; MENTESE, S.; MARUTZKY, R. Formaldehyde in the indoor environment. **Chem Rev**; 110:2536–72, 2010.

SHIAU, D. W., SMITH, E. Patente N.º 4,536,245. U.S.1985.

SIQUEIRA, K. P. **Variabilidade da massa específica de *Pinus taeda* L. em diferentes classes de sítio**. 2004. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SKEIST, I. **Handbook of adhesives**. Springer Science & Business Media, 2012.

SOLT, P.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W.; KANTNER, W.; MOSER, J.; MITTER, R.; HERWIJNEN, H. Technological performance of formaldehyde-free adhesive alternatives for particleboard industry. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Austria, v. 94, p. 99-131, 2019.

STEINHOF, O. et al. Quantitative and qualitative <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>15</sup>N NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resin synthesis. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 52, n. 4, p. 138-162, 2014.

SURDI, P. G. **Aproveitamento de resíduos do processamento mecânico de madeiras amazônicas para a produção de painéis aglomerados de alta densificação**. 2015. 200 p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

TRIANOSKI, R. **Avaliação do potencial de espécies florestais alternativas, de rápido crescimento, para produção de painéis de madeira aglomerada**. Orientador: Setsuo Iwakiri. 2010. 260 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

TOHMURA, S.; INOUE, A.; SAHARI, S. Influence of the melamine content in melamine-urea-formaldehyde resins on formaldehyde emission and cured resin structure. **Japan Wood Science**, Shizuoka, Japan, v. 47, p. 451-457, 2000.

WALKER, F. J. FORMALDEHYDE. New York, U.S.A: **Reinhold Publishing Corporation**, 1944.



YAMAGUCHI H, HIGUCHI M., SAKATA I. J. **Jap. Wood Res Soc.** (Mok. Gakk.); 26:199, 1980.

YOUNG N., KIM, M. G. Evaluation of melamine-modified urea-formaldehyde resins as particleboard binders. **Journal of Applied Polymer Science**, 106(6), 4148-4156, 2007.

ZANETTI, M.; PIZZI, A. Dependence on the adhesive formulation of the upgrading of MUF particleboard adhesives and decrease of melamine content by buffer and additives. **Holz Roh Werkst**, Germany, v. 62, p. 445-451, 2004.

ZHANG, J.; WANG, X.; ZHANG, S.; GAO, Q.; LI, J. Effects of Melamine Addition Stage on the Performance and Curing Behavior of Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF) Resin. **BioResources**, Beijing, China, v. 8, ed. 4, p. 5500-5514, 2013.

ZHOU, X., PIZZI, A., and DU, G. "Performance of MUF resins for particleboard before and after spray-drying," **Journal of Adhesion Science and Technology** 27(20),2219-2225, 2013.