

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ÉRIKA DA SILVA FERREIRA

**PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA
DENSIDADE (MDF) PRODUZIDOS COM RESINAS CONVENCIONAIS E
MODIFICADAS COM TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

CURITIBA

2010

ÉRIKA DA SILVA FERREIRA

**PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA
DENSIDADE (MDF) PRODUZIDOS COM RESINAS CONVENCIONAIS E
MODIFICADAS COM TANINO DE ACÁCIA NEGRA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Florestal.

Orientador:

Prof. Dr. Setsuo Iwakiri

Coorientadores:

Prof. Dr. Jorge Luis Monteiro de Matos

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis

CURITIBA

2010

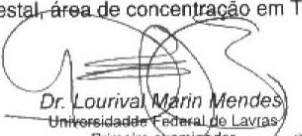


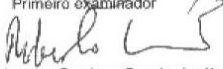
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

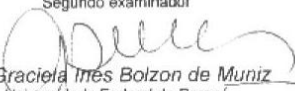
PARECER

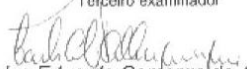
Defesa nº. 847

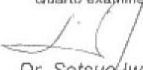
A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Érika da Silva Ferreira* em relação ao seu trabalho de tese intitulado **"PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PAINÉIS DE FIBRA DE MÉDIA DENSIDADE (MDF) PRODUZIDOS COM RESINAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM TANINO DE ACÁCIA NEGRA"**, é de parecer favorável à APROVAÇÃO do(a) acadêmico(a), habilitando-o (a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS.


Dr. Lourival Marin Mendes
Universidade Federal de Lavras
Primeiro examinador


Dr. Roberto Carlos Costa Leles
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Segundo examinador


Dr. Graciela Inês Bolzon de Muniz
Universidade Federal do Paraná
Terceiro examinador


Dr. Carlos Eduardo Camargo de Albuquerque
Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador


Dr. Setsuo Iwakiri
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 04 de outubro de 2010.


Setsuo Iwakiri

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
João Carlos Garzel Leodoro da Silva
Vice-coordenador do curso

Aos meus amados pais, Humberto Nunes Ferreira e Angela Regina da Silva Ferreira.
Pelo amor incondicional, apoio e confiança em todos os momentos da minha vida.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À força divina que me deu coragem e sabedoria para vencer mais uma etapa da vida.

À Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de aperfeiçoamento como pesquisadora.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão, por um curto período, da bolsa de estudos.

Ao Prof. Dr. Setsuo Iwakiri, que na condição de orientador colaborou em todas as etapas de desenvolvimento desta pesquisa, demonstrando interesse e profissionalismo na tarefa de orientação.

Ao Prof. Dr. Jorge Luís Monteiro de Matos e Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis, que através da coorientação concederam uma vasta experiência profissional, além da grande amizade.

Às Empresas Tafisa, Tanac, Hexion, Brasceras, Berneck, Fibraplac pela doação das fibras de pinus, tanino, resina, emulsão de parafina e determinação do perfil de densidade, respectivamente, utilizados nesta pesquisa, em especial à Eng. Luciana Kiefer, Eng. Luiz Lamb, Eng. Daniel Saks, Eng. Leopoldo Saldanha, Eng. Lenoir e aos Técnicos Thiago Nonnemacher e Rodrigo Cunda.

Aos estimados professores do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal Graciela I. Bolzón Muñiz, Márcio Pereira da Rocha, Ricardo Klitzke, Dimas Agostinho Silva, Carlos Eduardo Camargo de Albuquerque, Silvana Nisgoski e Ivan Venson pelo companheirismo e auxílio técnico.

Aos funcionários Ademir Cavali, Vítor Herreira, aos queridos Reinaldo e Davi e a todos do DETF, o reconhecimento de suas atividades, que de maneira direta ou indireta foram importantes para realização desta pesquisa.

Ao corpo docente do Centro de Engenharias, da Universidade Federal de Pelotas, que concederam os afastamentos e ministraram as aulas imprescindíveis durante os períodos necessários ao desenvolvimento desta tese de doutoramento, em especial ao Prof. Dr. Leonardo da Silva Oliveira, Prof. Dr. Merielen de Carvalho Lopes, Prof. Dr. Amauri Cruz Espírito Santo, Prof. Dr. Jose Luiz C. Rosskoff e Prof. Dr. Volmer Brod Peres.

Aos amigos Silvana Rosso, Rosilani Trianoski, Marina Nishidate, Clarice de Andrade, Lucas Gomide e José Guilherme Prata que foram imprescindíveis no apoio ao desenvolvimento desta tese e principalmente nos momentos de descontração.

Aos colegas Mayara Carneiro, Tiago Silva e Livia Viana que auxiliaram tecnicamente o desenvolvimento desta pesquisa através do uso da técnica de NIR.

À minha querida família, em especial meus pais Humberto Nunes Ferreira, Angela Regina da Silva Ferreira e irmão Rodrigo da Silva Ferreira, minha eterna gratidão pela vida, educação, amor incondicional, exemplo de vida e dignidade.

À meu amado Lucas Campos Busquet, pela compreensão dos momentos ausentes em função da pesquisa.

DAS UTOPIAS

*Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não fora
A presença distante das estrelas!*

Mário Quintana

BIOGRAFIA

Érika da Silva Ferreira, filha de Humberto Nunes Ferreira e Angela Regina da Silva Ferreira, nasceu em Angra dos Reis, Estado do Rio de Janeiro, em 25 de julho de 1978.

Concluiu o curso primário e ginásial em 1992 na Escola Estadual Almirante Álvaro Alberto; O curso secundário em 1995 no Colégio Estadual Roberto Montenegro, ambos no município de Angra dos Reis – RJ.

Iniciou os estudos de graduação em Engenharia Florestal na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em março de 1997, tendo colado grau em fevereiro de 2002.

Em março de 2002 ingressou no Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais e Florestais da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, na área de concentração – Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, como bolsista da Capes, defendendo a dissertação em agosto de 2004.

No período de outubro de 2005 a abril de 2007, exerceu atividades como professora substituta do Departamento de Produtos Florestais - Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Em março de 2006 ingressou no curso de doutorado, no Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal pela Universidade Federal do Paraná, na área de concentração – Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Em agosto de 2008 ingressou na Universidade Federal de Pelotas - UFPel, onde ocupa o cargo de professora assistente do curso de graduação em Engenharia Industrial Madeireira, até a presente data.

RESUMO

Atualmente, as indústrias de painéis de madeira se encontram em franca expansão no Brasil e no mundo, com destaque as que produzem painéis de fibras de média densidade (MDF). Desta forma, é de extrema importância o desenvolvimento de pesquisas que direcionem o uso sustentável e racional dos recursos florestais e de novas tecnologias que otimizem a performance das resinas empregadas na fabricação destes painéis. O tanino, sendo um recurso de origem vegetal, surge como uma alternativa viável para produção de resinas e colagem de diferentes tipos de painéis de madeira. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade técnica de utilização da resina uréia-formaldeído modificada com diferentes proporções de tanino da casca de acácia negra e o efeito da incorporação de parafina sobre as propriedades dos painéis MDF, bem como propor o uso da técnica de infravermelho próximo (NIR) para predição das propriedades mecânicas dos painéis. Para o desenvolvimento deste estudo foram utilizadas as resinas convencionais melamina-uréia-formaldeído (MUF), uréia-formaldeído (UF), tanino-formaldeído (TF) e a modificação da resina UF através da adição de tanino nas seguintes proporções (UF:Tanino): 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40. Os painéis MDF foram produzidos com fibras de *Pinus taeda*, densidade nominal de 0,70 g/cm³, 8% de sólido resinoso, adição de 1% e 2% de parafina e utilizando os seguintes parâmetros de prensagem: temperatura de 195°C, pressão específica de 40 kgf/cm² e tempo de 8 minutos. O plano experimental foi constituído por 11 tratamentos, perfazendo um total de 33 MDF produzidos. Os painéis foram caracterizados a partir da determinação dos seguintes ensaios físicos e mecânicos: densidade aparente, perfil de densidade, absorção de água e inchamento em espessura (em 2 e 24 horas), resistência à tração perpendicular (RTP), resistência ao arrancamento de parafuso (topo e superfície) e flexão estática (módulo de ruptura – MOR e módulo de elasticidade – MOE), baseados nas normas EN e NBR. A última etapa de desenvolvimento desta pesquisa foi caracterizada pelo uso da técnica de infravermelho próximo (NIR), onde os valores das propriedades (MOR, MOE e RTP) dos painéis MDF foram correlacionados com os espectros de NIR através da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Em relação às propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDF avaliados, os resultados se mostraram satisfatórios para os tratamentos em que a resina UF foi modificada com até 30% de tanino, em alguns casos, o comportamento das resinas modificadas foi semelhante à resina MUF, de uso intermediário. Entretanto, a incorporação de 2% de parafina reduziu significativamente às propriedades mecânicas dos painéis. De modo geral, os painéis MDF produzidos com as resinas modificadas, apresentaram baixa resistência à umidade, sendo indicados para ambientes internos. O uso da técnica de NIR associada à regressão por PLS, empregando o alisamento como pré-tratamento, mostrou-se promissora para predição das propriedades mecânicas dos painéis MDF.

Palavras chave: Resinas convencionais, Tanino de acácia-negra, Resinas Modificadas, MDF, NIR.

ABSTRACT

Currently, industries of wood panels are booming in Brazil and abroad, especially those producing medium density fiberboards (MDF). Thus, it is extremely important research developments that direct the rational and sustainable use of forest resources and new technologies that optimize the performance of the resins used in manufacturing of these panels. The tannin, being a feature of plant, arises as a viable alternative for production resins and bonding different types of wood panels. In this context, this study aimed to evaluate the technical feasibility of using urea-formaldehyde resin modified with different proportions of tannin from the bark of black wattle and the effect of paraffin on the properties of MDF panels, as well as proposing the use of technique of near infrared (NIR) to predict the mechanical properties of panels. To develop this study it was used the conventional resins melamine-urea-formaldehyde (MUF), urea-formaldehyde (UF), tannin-formaldehyde (TF) and the resin modified by the addition of tannin in the following proportions (UF:Tannin): 90:10, 80:20, 70:30 and 60:40. The MDF panels were produced with fibers of *Pinus taeda*, target density of 0.70 g/cm³, resin content of 8%, the addition of 1% and 2% paraffin and using the following pressing parameters: temperature of 195°C, specific pressure of 40 kgf/cm² and time of 8 minutes. The experimental plan consisted of 11 treatments, a total of 33 MDF were produced. The panels have been characterized with the following physical and mechanical tests: density, density profile, water absorption and thickness swelling (on 2 and 24 hours), internal bond (IB), screw holding strength (top and surface) and bending strength (modulus of rupture - MOR and modulus of elasticity - MOE), based on EN and NBR standards. The last step of this research was characterized by the use of the technique of near infrared (NIR), where the values of properties (MOR, MOE and IB) of MDF panels were correlated with the NIR spectra by partial least squares regression (*PLS*). Regarding the physical and mechanical properties of MDF panels evaluated, the results were satisfactory for the treatments in which the UF resin was modified with up to 30% of tannin, in some cases, the behavior of modified resins were similar to MUF resin, that of intermediate use. However, the incorporation of 2% paraffin significantly reduced the mechanical properties of the panels. In general, the MDF panels produced with the modified resins showed low resistance to moisture and were indicated for indoors use. The use of NIR technique associated with the *PLS* regression, using the smoothing as pretreatment, has shown promise for predicting the mechanical properties of MDF panels.

Key words: Conventional resins, tannin from black wattle, modified resins, MDF, NIR.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DOS TANINOS HIDROLISÁVEIS.....	34
FIGURA 2 - ESTRUTURA DOS TANINOS CONDENSADOS.	35
FIGURA 3 - UNIDADE FLAVONÓIDE BÁSICA DOS TANINOS CONDENSADOS..	36
FIGURA 4 - ESTRUTURA DO TANINO DE ACÁCIA.....	37
FIGURA 5 - ESTRUTURA DA LIGAÇÃO TANINO-FORMALDEÍDO.....	38
FIGURA 6 - ACÁCIA NEGRA (A); DETALHE DAS FOLHAS (B), FRUTOS (C), CASCA (D), SEMENTES (E) E FLORES (F).	40
FIGURA 7 - ELEMENTOS BÁSICOS OBTIDOS DA MADEIRA, PEÇAS BRUTAS DE MAIORES DIMENSÕES ATÉ SUA ESTRUTURA BÁSICA DE COMPOSIÇÃO.....	42
FIGURA 8 - CLASSIFICAÇÃO DOS PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA, SEGUNDO O TIPO DE MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA, PROCESSO PRODUTIVO E DENSIDADE FINAL.....	43
FIGURA 9 - EXEMPLOS DE PAINÉIS MDF: (A) DIFERENTES ESPESSURAS DE MDF ENCONTRADOS NO MERCADO; (B) VARIEDADES DE REVESTIMENTOS UTILIZADOS NOS PAINÉIS; (C) UTILIZAÇÃO COM PEÇAS FRESADAS – RODAPÉ; (D) MESA PRODUZIDA EM MDF.....	45
FIGURA 10 - ESTRUTURA DE LIGAÇÃO URÉIA-FORMALDEÍDO.....	49
FIGURA 11 - ESTRUTURA DE LIGAÇÃO MELAMINA-FORMALDEÍDO.....	51
FIGURA 12 - ESTRUTURA DE LIGAÇÃO FENOL-FORMALDEÍDO.....	52
FIGURA 13 - SISTEMA PARA OBTENÇÃO DAS FIBRAS DE MADEIRA.....	57
FIGURA 14 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE PAINÉIS DE MADEIRA.....	64
FIGURA 15 - DISTRIBUIÇÃO DAS PLANTAS INDUSTRIAIS DE PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA.....	65
FIGURA 16 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE PAINÉIS MDF, ANO 2005.	66
FIGURA 17 – VISCOSÍMETRO ANALÓGICO TIPO BROOKFIELD UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE EM MPA.S DAS RESINAS.	81
FIGURA 18 - APARATO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL: (A) PLACA AQUECEDORA COM AGITAÇÃO; (B) CÁPSULA MAGNÉTICA; (C) TERMÔMETRO ANALÓGICO; (D) BECKER COM ÓLEO DE SOJA; (E) TUBO DE ENSAIO.....	83

FIGURA 19 - PH METRO DIGITAL MICROPROCESSADO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO PH DAS AMOSTRAS DE RESINA.....	83
FIGURA 20 - (A) DEPÓSITO ONDE FORAM COLETADAS AS FIBRAS DE PINUS PARA O DESENVOLVIMENTO DESTE EXPERIMENTO; (B) ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DAS FIBRAS.	97
FIGURA 21 - (A) PRÉ-SECAGEM DAS FIBRAS; (B) SECAGEM ARTIFICIAL EM ESTUFA MICRO PROCESSADA COM CIRCULAÇÃO FORÇADA DE AR	98
FIGURA 22 - MEDIDOR DE UMIDADE POR INFRAVERMELHO.....	98
FIGURA 23 - (A) FIBRAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DOS PAINÉIS MDF; (B) PLACA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁGUA FRIA.....	101
FIGURA 24 - ENCOLADEIRA DE PARTÍCULAS UTILIZADA PARA APLICAÇÃO DA PARAFINA E RESINA COM CATALISADOR NAS FIBRAS DE PINUS.	103
FIGURA 25 – FORMADORA PNEUMÁTICA UTILIZADA PARA A FORMAÇÃO DO COLCHÃO DE FIBRAS.....	103
FIGURA 26 - COLCHÃO DE FIBRAS PRÉ-PRENSADO.....	104
FIGURA 27 - PRENSA HIDRÁULICA COM CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO UTILIZADA PARA PRODUÇÃO DOS PAINÉIS.	105
FIGURA 28 - PAINÉIS MDF APÓS O PROCESSO DE PRENSAGEM A QUENTE EMPILHADOS.....	105
FIGURA 29 – LAYOUT DE CORTE DOS CORPOS-DE-PROVA PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS MDF.	106
FIGURA 30 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE DENSIDADE MARCA IMAL, MODELO DPX 200 CEDIDO PELA EMPRESA FIBRAPLAC CHAPAS DE MDF LTDA	108
FIGURA 31 – ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAINÉIS MDF: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR (A) E (B), MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS MARCA EMIC, MODELO DL 10; FLEXÃO ESTÁTICA (C), REALIZADOS NA MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS, MARCA EMIC, MODELO DL 30.	109

FIGURA 32. ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAINÉIS MDF: ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (A) E (B); ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (C) E (D), REALIZADOS NA MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS, MARCA EMIC, MODELO DL 30.	109
FIGURA 33 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 01 = 100% UF + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	118
FIGURA 34 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 02 = 100% MUF + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	118
FIGURA 35 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 03 = 90% UF : 10% TANINO + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	118
FIGURA 36 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 05 = 80% UF : 20% TANINO + 2 % PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	118
FIGURA 37 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 05 = 70% UF : 30% TANINO + 2 % PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	119
FIGURA 38 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 06 = 60% UF : 40% TANINO + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	119
FIGURA 39 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 07 = 100% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	119
FIGURA 40 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 08 = 90% UF : 10% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	119
FIGURA 41 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 09 = 80% UF : 20% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	120

FIGURA 42 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 10 = 70% UF : 30% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	120
FIGURA 43 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 11 = 60% UF : 40% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.	120
FIGURA 44 - VALORES MÉDIOS PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA)	126
FIGURA 45 - VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 24 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).	127
FIGURA 46 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).	134
FIGURA 47 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 24 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).	135
FIGURA 48 - VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).	143
FIGURA 49 - VALORES MÉDIOS DO ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (APT) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).	144
FIGURA 50 - VALORES MÉDIOS DO ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (APS) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).	145
FIGURA 51 - VALORES MÉDIOS DO MÓDULO DE RUPTURA (MOR) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA)	153
FIGURA 52. VALORES MÉDIOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).	154

FIGURA 53 - ESPECTROFOTÔMETRO FEMTO NIR 900 E AMOSTRAS AVALIADAS.	161
FIGURA 54 - ESPECTROS MÉDIOS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO OBSERVADOS DOS PAINÉIS MDF COM DIFERENTES NÍVEIS DE PARAFINA.	163
FIGURA 55 - ESPECTROS MÉDIOS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOS PAINÉIS MDF PRODUZIDOS COM DIFERENTES RESINAS COM 1% DE PARAFINA.	164
FIGURA 56 – ESPECTROS MÉDIOS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOS PAINÉIS MDF PRODUZIDOS COM DIFERENTES RESINAS E COM 2% DE PARAFINA.	165
FIGURA 57 – GRÁFICO DE PREDIÇÃO DO MÓDULO DE RUPTURA COM BASE NO MODELO DE CALIBRAÇÃO SELECIONADO (ALISAMENTO) DESENVOLVIDO PARA TODA FAIXA ESPECTRAL.....	168
FIGURA 58 – GRÁFICO DE PREDIÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE COM BASE NO MODELO DE CALIBRAÇÃO SELECIONADO (ALISAMENTO) DESENVOLVIDO PARA TODA FAIXA ESPECTRAL.....	171
FIGURA 59 – GRÁFICO DE PREDIÇÃO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR COM BASE NO MODELO DE CALIBRAÇÃO SELECIONADO (ALISAMENTO) DESENVOLVIDO PARA TODA FAIXA ESPECTRAL.....	174

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESPÉCIES FORNECEDORAS DE TANINO CONDENSÁVEL PARA PRODUÇÃO DE ADESIVOS	38
TABELA 2 – CONSUMO MUNDIAL DE PAINÉIS DE MADEIRA EM MIL M ³	64
TABELA 3 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DA RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO COM TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA.....	80
TABELA 4 - VARIAÇÃO DAS CONSTANTES VELOCIDADE <i>VERSUS</i> FATOR DE CONVERSÃO, UTILIZADAS PARA O CÁLCULO DA VISCOSIDADE DO APARELHO DE BROOKFIELD PARA O <i>SPINDLE 3</i>	81
TABELA 5 - VALORES MÉDIOS DO TEOR DE SÓLIDOS (TS%) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA COM TANINO	85
TABELA 6 - VALORES MÉDIOS DA VISCOSIDADE (VISC) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA DE TANINO.....	86
TABELA 7 - VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE (DENS) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA DE TANINO.....	88
TABELA 8 - VALORES MÉDIOS DO TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL (TFG) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA COM TANINO.....	89
TABELA 9 - VALORES MÉDIOS DO VALOR PH E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-	

URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA COM TANINO.....	91
TABELA 10 - PROPRIEDADES DAS RESINAS SINTÉTICAS CONVENCIONAIS UTILIZADAS NESTE EXPERIMENTO	99
TABELA 11 - PROPRIEDADES DAS RESINAS URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADAS E TANINO-FORMALDEÍDO UTILIZADAS NESTE EXPERIMENTO	99
TABELA 12 - PROPRIEDADES DA EMULSÃO DE PARAFINA UTILIZADA NESTE EXPERIMENTO	100
TABELA 13 - PLANO EXPERIMENTAL PARA A FABRICAÇÃO DOS PAINÉIS MDF	102
TABELA 14 - ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS REALIZADOS NOS PAINÉIS MDF E QUANTIDADE DE CORPOS-DE-PROVA AMOSTRADOS.	107
TABELA 15 - VALORES MÉDIOS DO TEOR DE EXTRATIVOS E PH DAS FIBRAS DE PINUS	112
TABELA 16. VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE APARENTE DOS PAINÉIS MDF	114
TABELA 17 - VALORES MÉDIOS DO PERFIL DE DENSIDADE DOS TRATAMENTOS AVALIADOS DE PAINÉIS MDF	115
TABELA 18 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE AS DENSIDADES AO LONGO DO PERFIL DO PAINEL: DENSIDADE MÁXIMA ESQUERDA (DENS. MÁX. ESQ.), DENSIDADE MÍNIMA (DENS. MÍNIMA), DENSIDADE MÁXIMA DIREITA (DENS. MÁX. DIR.), DENSIDADE MÉDIA (DENS. MÉDIA).....	121
TABELA 19 - VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 (AA 2H) E 24 HORAS (AA 24H) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA	122
TABELA 20 - VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 (AA 2H) E EM 24 HORAS (AA 24H) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE MODIFICAÇÃO DA RESINA UF E TEORES DE PARAFINA.....	125
TABELA 21 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS (IE 2H) E 24 HORAS (IE 24H) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA.....	128

TABELA 22 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS (IE 2H) E 24 HORAS (IE 24H) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE MODIFICAÇÃO DA RESINA UF E TEORES DE PARAFINA	133
TABELA 23 - VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP), ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (APT) E ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (APS) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA	136
TABELA 24 - VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP), ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (APT) E ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (APS) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE RESINA MODIFICADA E TEORES DE PARAFINA	142
TABELA 25 - VALORES MÉDIOS DE MÓDULO DE RUPTURA (MOR) E MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA	147
TABELA 26 - VALORES MÉDIOS DE MÓDULO DE RUPTURA (MOR) E MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE MODIFICAÇÃO DA RESINA UF E TEORES DE PARAFINA	151
TABELA 27 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA MÓDULO DE RUPTURA (MOR) DOS PAINÉIS MDF UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS	167
TABELA 28 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBSERVADOS PARA MÓDULO DE RUPTURA POR PRÉ-TRATAMENTO APLICADO	167
TABELA 29 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) DOS PAINÉIS MDF UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS	170
TABELA 30 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBSERVADOS PARA MÓDULO DE ELASTICIDADE POR PRÉ-TRATAMENTO APLICADO	170

TABELA 31 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP) DOS PAINÉIS MDF UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS.	173
TABELA 32 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBSERVADOS PARA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR POR PRÉ-TRATAMENTO APLICADO	173
TABELA 33 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO VALOR PH DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉICA.....	194
TABELA 34 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO TEOR DE SÓLIDOS (TS%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO	194
TABELA 35- RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO	194
TABELA 36- RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO VISCOSIDADE DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO	194
TABELA 37- RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO DENSIDADE DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO	195

TABELA 38 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.	195
TABELA 39 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÁXIMA ESQUERDA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.....	195
TABELA 40 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÍNIMA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.....	195
TABELA 41 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÁXIMA DIREITA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.....	196
TABELA 42 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÉDIA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.....	196
TABELA 43 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 HORAS (VALORES MODIFICADOS PELA RAIZ QUADRADA DOS DADOS ORIGINAIS) NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.	196
TABELA 44 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA DE 24 HORAS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	196
TABELA 45 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	197
TABELA 46 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 24 HORAS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	197
TABELA 47 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	197
TABELA 48 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	198

TABELA 49	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	198
TABELA 50	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE RUPTURA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	198
TABELA 51	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE ELASTICIDADE NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	199
TABELA 52	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 HORAS APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	200
TABELA 53	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 24 HORAS (VALORES MODIFICADOS PELA DIVISÃO POR UM DA RAIZ QUADRADA DOS DADOS ORIGINAIS) APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	200
TABELA 54	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	201
TABELA 55	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 24 HORAS APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	201
TABELA 56	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	202
TABELA 57	- ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	202

TABELA 58 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS	203
TABELA 59 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE RUPTURA APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.....	203
TABELA 60 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE ELASTICIDADE APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS.....	204
TABELA 61 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA AA 2H COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%	204
TABELA 62 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA AA 24H (DADOS ORIGINAIS TRANSFORMADOS POR 1/RAIZ QUADRADA DOS DADOS ORIGINAIS) COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%.....	205
TABELA 63 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA IE 2H COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%.....	206
TABELA 64 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA IE 24H COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%.....	207
TABELA 65 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA RTP COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%	208
TABELA 66 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA APT COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%.....	209
TABELA 67 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA APS COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%	210
TABELA 68 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA MOR COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%	211
TABELA 69 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA MOE COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%.....	212

LISTA DE SIGLAS

ABIMCI – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA

PROCESSADA MECANICAMENTE

ABIPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PAINÉIS DE MADEIRA

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

BNDES – BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL

EGP – EDGE GLUED PANEL

EN – EUROPEAN NORM

FAO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E
ALIMENTAÇÃO

HDF – HIGH DENSITY FIBERBOARD

MDF – MEDIUM DENSITY FIBERBOARD

MDP – MEDIUM DENSITY PARTICLEBOARD

MOE – MÓDULO DE ELASTICIDADE

MOR – MÓDULO DE RUPTURA

MUF – MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO

NIR – INFRAVERMELHO PRÓXIMO

OSB – ORIENTED STRAND BOARD

PCR – REGRESSÃO POR COMPONENTES PRINCIPAIS

PLS – MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS

RPD – RELAÇÃO DE DESEMPENHO DO DESVIO

RTP – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR

SBS – SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA

T – TANINO

TF – TANINO-FORMALDEÍDO

UF – URÉIA-FORMALDEÍDO

LISTA DE UNIDADES

cm – CENTÍMETRO

g/m³ – GRAMAS POR METRO CÚBICO

ha - HECTARE

kg – QUILOGRAMAS

kgf/cm² – QUILOGRAMA FORÇA POR CENTÍMETRO QUADRADO

m – METRO

m³ – METROS CÚBICOS

min – MINUTO

mm – MILÍMETRO

MPa – MEGAPASCAL

mPa.s – MILIPASCAL POR SEGUNDO

nm – NAMÔMETROS

°C – GRAUS CELSIUS

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
1.1. OBJETIVO GERAL	33
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
2. REVISÃO DE LITERATURA	34
2.1. TANINO	34
2.2. ACÁCIA NEGRA	39
2.3. PAINÉIS DE MADEIRA	41
2.4. PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA DENSIDADE – MDF	44
2.4.1. CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA E ADITIVOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE MDF	46
2.4.1.1. MADEIRA	46
2.4.1.2. RESINAS TERMOFIXAS	48
2.2.1.2.1. RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO	49
2.2.1.2.2. RESINA MELAMINA-FORMALDEÍDO	50
2.2.1.2.3. RESINA FENOL-FORMALDEÍDO	51
2.2.1.2.4. RESINA TANINO-FORMALDEÍDO	52
2.4.1.3. CATALISADOR	55
2.4.1.4. EMULSÃO DE PARAFINA	55
2.4.2. PARÂMETROS DO PROCESSO QUE AFETAM A QUALIDADE DOS PAINÉIS MDF	56
2.4.2.1. CONDIÇÕES DE GERAÇÃO DAS FIBRAS	57
2.4.2.2. CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DA RESINA E SECAGEM DAS FIBRAS	59
2.4.2.3. TEOR DE UMIDADE DO COLCHÃO DE FIBRAS	61
2.4.2.4. ALINHAMENTO DAS FIBRAS	61
2.4.2.5. CONDIÇÕES DE PRENSAGEM	62
2.5. TENDÊNCIAS DO MERCADO DE PAINÉIS DE MADEIRA	63
2.6. INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIR (<i>NEAR INFRARED</i>)	67
2.6.1. USO DA QUIMIOMETRIA PARA INTERPRETAÇÃO DO NIR	69
2.6.1.1. CALIBRAÇÃO DE MODELOS E PREDIÇÃO DE VARIÁVEIS POR <i>PLS</i>	70
2.6.2. USO DO NIR NO SETOR MADEIREIRO	72
3. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE RESINAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM EXTRATO DE TANINO VEGETAL	76
3.1. INTRODUÇÃO	76
3.1.1. OBJETIVO GERAL	78
3.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	78
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	79
3.2.1. MATERIAIS	79
3.2.2. MODIFICAÇÃO DA RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO	79

3.2.3.	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS RESINAS	80
3.2.3.1.	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SÓLIDOS	80
3.2.3.2.	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE	81
3.2.3.3.	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	82
3.2.3.4.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL.....	82
3.2.3.5.	DETERMINAÇÃO DO VALOR PH	83
3.2.4.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	84
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
3.3.1.	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS RESINAS	85
3.3.1.1.	TEOR DE SÓLIDOS.....	85
3.3.1.2.	VISCOSIDADE	86
3.3.1.3.	DENSIDADE.....	87
3.3.1.4.	TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL	88
3.3.1.5.	PH	90
3.4.	CONCLUSÕES.....	93
4.	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA DENSIDADE (MDF) PRODUZIDOS COM RESINAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM TANINO DE ACÁCIA NEGRA.....	95
4.1.	INTRODUÇÃO.....	95
4.1.1.	OBJETIVO GERAL.....	96
4.1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	96
4.2.	MATERIAL E MÉTODOS	97
4.2.1.	COLETA E SECAGEM DAS FIBRAS.....	97
4.2.2.	RESINAS.....	99
4.2.3.	EMULSÃO DE PARAFINA	99
4.2.4.	CATALISADOR	100

4.2.5.	AVALIAÇÃO DO TEOR DE EXTRATIVOS E PH DAS FIBRAS DA MADEIRA DE PINUS	100
4.2.6.	FABRICAÇÃO DOS PAINÉIS MDF.....	102
4.2.7.	ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS DOS PAINÉIS	106
4.2.8.	ANÁLISE ESTATÍSTICA	110
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	112
4.3.1.	TEOR DE EXTRATIVOS E PH DAS FIBRAS DE PINUS.....	112
4.3.2.	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS PAINÉIS MDF.....	113
4.3.2.1.	DENSIDADE APARENTE	113
4.3.2.2.	PERFIL DE DENSIDADE	115
4.3.2.3.	ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 HORAS E 24 HORAS	122
4.3.2.4.	INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS E 24 HORAS	128
4.3.3.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAINÉIS MDF	136
4.3.3.1.	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR, ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO E SUPERFÍCIE.....	136
4.3.3.2.	MÓDULO DE RUPTURA E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	146
4.4.	CONCLUSÕES.....	156
5.	PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PAINÉIS MDF POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	158
5.1.	INTRODUÇÃO	158
5.1.1.	OBJETIVO GERAL.....	159
5.1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	159
5.2.	MATERIAL E MÉTODOS	160
5.2.1.	PAINÉIS DE MDF.....	160
5.2.2.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	160
5.2.3.	REGRESSÃO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS.....	161
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	163

5.3.1.	ESPECTROS DOS PAINÉIS MDF	163
5.3.2.	REGRESSÃO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS.....	166
5.3.2.1.	MÓDULO DE RUPTURA	166
5.3.2.2.	MÓDULO DE ELASTICIDADE	169
5.3.2.3.	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR.....	172
5.4.	CONCLUSÕES.....	176
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	177
8.	RECOMENDAÇÕES.....	178
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	180
	APÊNDICE.....	194

1. INTRODUÇÃO

Os painéis de madeira reconstituída são caracterizados por utilizarem a madeira sob a forma de cavacos como principal fonte de matéria-prima. Dentre estes tipos de painéis destacam-se: os aglomerados – MDP (*Medium Density Particleboard*), os painéis de fibras de média densidade – MDF (*Medium Density Fiberboard*) e as chapas dura.

No Brasil, as florestas plantadas de eucalipto e pinus, implantadas a partir de do final da década de setenta com os incentivos fiscais do governo, impulsionaram a consolidação das indústrias no setor madeireiro, devido à abundância do fornecimento de matéria-prima para fabricação destes painéis, sendo também a mesma matéria-prima empregada para a produção de outras variedades de painéis à base de madeira (compensados, EGP, etc).

O MDF é um produto recente no país, pois tornou-se disponível no mercado a partir do final da década de oitenta, onde foi inicialmente importado da Argentina e Chile (ELEOTÉRIO, 2000). A partir de 1998, surgiu um novo comportamento no setor de base florestal brasileiro, principalmente nas empresas de painéis à base de madeira, onde através de grandes investimentos gerados por multinacionais, ocorreram incentivos à abertura e expansão de fábricas e utilização de tecnologia de ponta para a produção de painéis de fibras de média densidade – MDF, adotando o uso de prensas contínuas e aumentando consideravelmente a produtividade no setor.

De acordo Mattos et al. (2008) entre 1995 e 2005, o consumo de MDF teve expansão bastante acentuada, quando comparada à outros painéis. Esse movimento se confirma na mudança das participações de cada painel, onde o MDF aumentou sua participação de 6% para 18% do total do consumo de outros tipos de painéis, enquanto o aglomerado – MDP e a chapa dura tiveram uma pequena retração, sendo o painel compensado o mais atingido pela mudança no padrão de consumo dos painéis.

Este painel é extensamente empregado no setor moveleiro para produção de móveis seriados ou sob medida, e apresenta muitas vantagens frente ao aglomerado – MDP, tais como permitir a usinagem, admitindo também à confecção de portas especiais, pés torneados de mesas, fundos de gaveta e de armários.

Também é usado na construção civil, como piso fino, rodapé, almofadas de portas, divisórias, batentes e peças torneadas em geral.

O MDF é um painel produzido em processo contínuo, que utiliza fibras de madeira aglutinadas por meio de resinas, normalmente a resina uréia-formaldeído, consolidados sob ação de calor e pressão.

É inegável o fato de que a utilização de resinas sintéticas contribuiu de maneira decisiva para o desenvolvimento da indústria de painéis de madeira. Atualmente, grande parte dos painéis de madeira reconstituída, no Brasil, é produzida com a resina uréia-formaldeído.

A resina uréia-formaldeído possui como vantagens de uso sua alta reatividade acelerando o processo de cura, fácil manipulação e custos relativamente inferiores quando comparadas com as demais resinas sintéticas. Entretanto, quando em contato com água se hidrolisa facilmente, limitando desta forma seu emprego em situações onde a resistência a umidade ou a água se torne preponderante.

Para minimizar este efeito, muitas indústrias utilizam a resina melamina-formaldeído como agente fortificante para resina uréia-formaldeído, com misturas na proporção de 20:80 (M:U), melhorando o desempenho frente à umidade e sem elevação considerável do custo de produção.

Entretanto, de acordo com Sellers (2001), nos países em desenvolvimento, o custo da resina sintética é muito elevado em relação ao custo total dos painéis. Isso se deve ao fato de toda matéria-prima utilizada para fabricação destas resinas terem origem em subprodutos derivados do petróleo.

Desta forma, tornam-se necessárias pesquisas a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de resinas que sejam viáveis economicamente. Neste contexto, estão em primeiro plano as resinas obtidas de fontes renováveis, como os taninos.

Os taninos condensáveis são polifenóis obtidos de diferentes fontes renováveis, como por exemplo, da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild), *Pinus radiata* e da madeira do quebracho (*Schinopsis* sp). Na casca de algumas espécies, a concentração de tanino pode chegar a até 40%, permitindo assim sua exploração comercial (PIZZI, 1983).

No Brasil, o tanino é obtido principalmente da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*), cultivadas em extensas áreas no estado do Rio Grande do Sul. Na última década, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas no Brasil com o intuito de

aperfeiçoar o aproveitamento destas novas fontes de matérias-primas visando à produção de resinas à base de tanino (GONÇALVES, 2000; MORI, 2000; TOSTES, 2003; FERREIRA, 2004; CARNEIRO, 2006; SOUZA, 2006; TEODORO, 2008).

A aplicação comercial dos adesivos à base de taninos (da casca de *Pinus radiata*) para confecção de aglomerados no Chile ocorre desde 1994 (SELLERS, 2001). Os taninos vêm sendo utilizados também em diferentes países como Alemanha, Austrália e Nova Zelândia na produção de resinas tanino-formaldeído para diferentes segmentos da indústria madeireira.

Recentemente, pesquisas têm direcionado o uso do tanino como elemento modificador em resinas sintéticas (uréia-formaldeído e fenol-formaldeído) em busca de painéis de madeira com propriedades similares aos produzidos com as resinas convencionais (TOSTES, 2003; GRIGSBY & WARNES, 2004; FERREIRA, 2004; VÁZQUEZ et al., 2005; CARNEIRO, 2006; SOUZA, 2006; TEODORO, 2008; GONÇALVES et al., 2008).

A busca de novas alternativas para o desenvolvimento tecnológico das indústrias visando à obtenção de produtos com propriedades constantes direciona também o uso de técnicas que realizem o monitoramento em tempo real do processo e da qualidade do produto.

Neste contexto, no uso de técnicas para a caracterização rápida, simples e com acurácia, destaca-se as avaliações não-destrutivas da madeira e seus derivados. Informações sobre as características do produto são obtidas por medidas indiretas, reduzindo desta forma o custo e tempo despendido nos ensaios destrutivos realizados nos laboratórios das indústrias.

A técnica de infravermelho próximo é baseada na espectroscopia vibracional e mede a interação da luz com o substrato, que é determinada pela vibração das ligações químicas dos constituintes da amostra.

Este método possui vantagens em relação aos convencionais por ser de fácil determinação (aproximadamente um minuto para a leitura da amostra), não-invasivo, adequado para uso em linha de produção, exige preparo mínimo da amostra e pode ser aplicado em qualquer material que contenha em suas moléculas, principalmente, ligações CH, O-H, N-H, S-H ou C=O (PASQUINI, 2003).

O desenvolvimento de modelos para predição das propriedades requeridas é baseado em espectros e possíveis através do uso de técnicas de análise multivariada de dados. Inicialmente, dois conjuntos de informações são

correlacionados: a matriz de informações dos espectros (observados no equipamento – espectrofotômetro) e a matriz de informações das propriedades da madeira ou seus subprodutos, que são determinadas por métodos convencionais destrutivos. Desta forma, a técnica de infravermelho próximo fornece informações que torna possível a estimativa das propriedades de madeira e produtos à base de madeira.

Devido ao fato de existirem poucas pesquisas com painéis de fibras de média densidade no Brasil, principalmente no que se refere à viabilidade de uso de resinas alternativas para sua produção e emprego de novas tecnologias para avaliação da qualidade destes painéis, este estudo se torna relevante na busca por um novo cenário que poderá ser desenvolvido nas indústrias de painéis de madeira reconstituída.

O presente estudo foi desenvolvido em cinco capítulos distintos. Nos dois primeiros capítulos foi apresentada uma introdução geral sobre o estudo desenvolvido e uma extensa revisão de literatura. Posteriormente, o capítulo 3 foi caracterizado pela avaliação das propriedades físico-químicas das resinas convencionais melamina-uréia-formaldeído (MUF), uréia-formaldeído (UF), tanino-formaldeído (TF) e a modificação da resina UF através da adição de tanino em diferentes proporções. O capítulo 4 enfocou a produção de painéis MDF com resinas convencionais e modificadas, com diferentes teores de parafina, avaliando-se as propriedades dos painéis. O último capítulo discutiu sobre a viabilidade de utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo para predição de algumas propriedades mecânicas dos painéis MDF.

1.1.OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo geral avaliar a viabilidade técnica de utilização da resina uréia-formaldeído modificada com diferentes proporções de tanino da casca de acácia negra na manufatura de painéis MDF e o efeito da adição de parafina sobre as propriedades dos painéis, bem como propor o uso da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo para predição de algumas propriedades mecânicas.

1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar a resina uréia-formaldeído através da adição de tanino da casca de acácia negra nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40% e avaliar o efeito da modificação através do desempenho das propriedades das resinas;
- Produzir painéis de fibras de média densidade (MDF) com as resinas melamina-uréia-formaldeído, uréia-formaldeído, tanino-formaldeído e resina uréia-formaldeído modificada com diferentes proporções de tanino, adição de 1% e 2% de emulsão de parafina e avaliar seus efeitos nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis;
- Construir modelos de calibração multivariada empregando o método de regressão por mínimos quadrados parciais – *PLS* e selecionar o melhor modelo para predição da flexão estática e resistência à tração perpendicular dos painéis MDF;

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Tanino

O termo tanino é muito antigo, sendo inicialmente introduzido por Seguin em 1796, para descrever os constituintes químicos de tecidos vegetais responsáveis pela transformação da pele animal em couro (RIBÉREAU-GAYON, 1972 apud JORGE et al. 2001)

Ferreira (2004) caracterizou os taninos como substâncias polifenólicas que aparecem em quase todas as plantas superiores em diferentes quantidades, sendo obtidos geralmente da madeira e da casca de certas folhosas, já que as coníferas, com exceção de suas cascas, apresentam um reduzido teor de tanino.

De acordo com Pizzi (1983), os taninos se classificam quimicamente em hidrolisáveis (FIGURA 1) e condensados (FIGURA 2), onde os primeiros são misturas de fenóis simples como o pirogalol e ácido elágico e de açúcares esterificados, principalmente a glicose, com ácidos gálicos e digálicos, sofrendo hidrólise ácida, alcalina ou enzimática. Como exemplo dos taninos hidrolisáveis, tem-se a madeira do castanheiro (*Castanea sativa*).

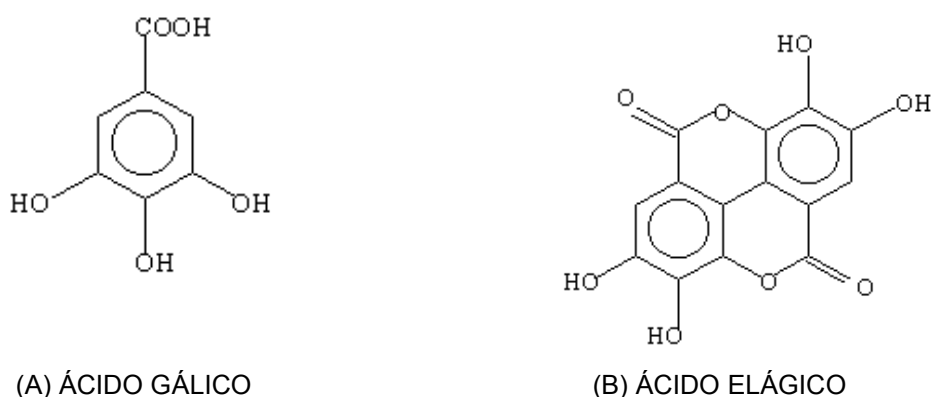


FIGURA 1 - ESTRUTURA DOS TANINOS HIDROLISÁVEIS.

FONTE: PIZZI & MITTAL (1994).

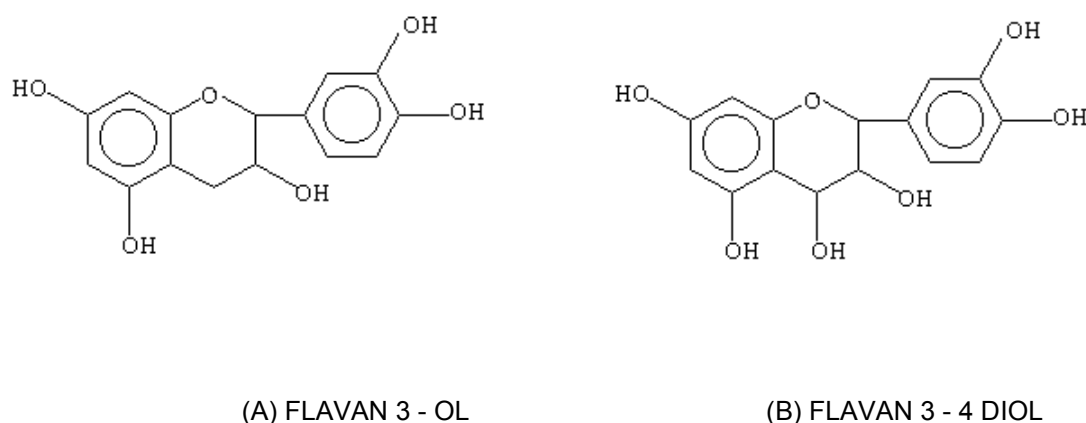


FIGURA 2 - ESTRUTURA DOS TANINOS CONDENSADOS.

FONTE: PIZZI & MITTAL (1994).

Os taninos condensados são formados por unidades de flavonóide (flavan 3-4 diol e flavan 3-ol) em vários graus de condensação (dependem do tipo e da origem do tanino), não sofrem hidrólise e se precipitam com formaldeído e ácido clorídrico, segundo a reação de Stiasny (WISSING, 1955).

Os polímeros do tanino condensado podem conter de 2 a mais de 50 unidades flavonóides, apresentando desta forma estruturas complexas de característica extremamente variadas, visto que os monômeros flavonóides constituintes podem diferir em alguns substituintes, da mesma forma que as ligações interflavonóides podem ocorrer em diferentes posições (CANNAS, 1999 apud JORGE et al., 2001).

Os extrativos da casca de acácia negra e da madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente. Os taninos condensados constituem mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350.000 ton/ano (PIZZI, 1983).

Estes possuem uma estrutura flavonóide básica (FIGURA 3), que pode ser repetida de 2 a 11 vezes em taninos de acácia (FIGURA 4), com um grau de condensação médio de 4-5, ou mais de 30 vezes como ocorre em pinus, com um grau de condensação médio de 10-11 (PIZZI & MITTAL, 1994).

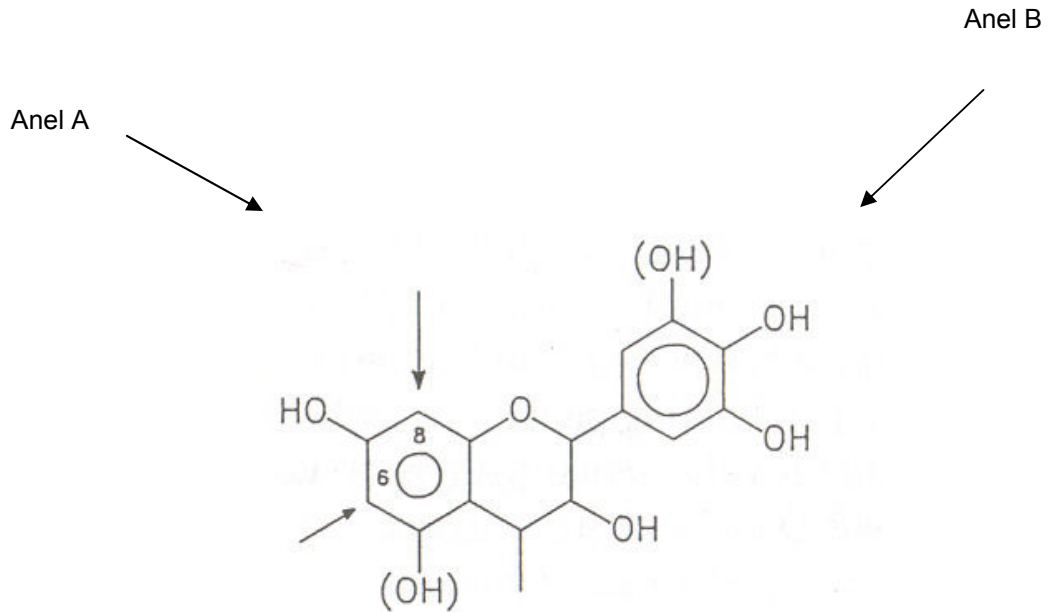


FIGURA 3 - UNIDADE FLAVONÓIDE BÁSICA DOS TANINOS CONDENSADOS.

FONTE: PIZZI & MITTAL (1994).

O anel A pode ser resorcinólico ou floroglucinólico. Quando apresenta uma hidroxila no C₇ é resorcinólico e apresentando duas hidroxilas, uma no C₅ e outra no C₇ é floroglucinólico. O anel B é do tipo catecol quando possui duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3'e 4', e o do tipo pirogalol quando possui hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e 5'. Em alguns taninos pode ocorrer o anel B fenólico, que possui apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3' (KEITNERT JR. & WOLF, 1984 apud TOSTES, 2003).

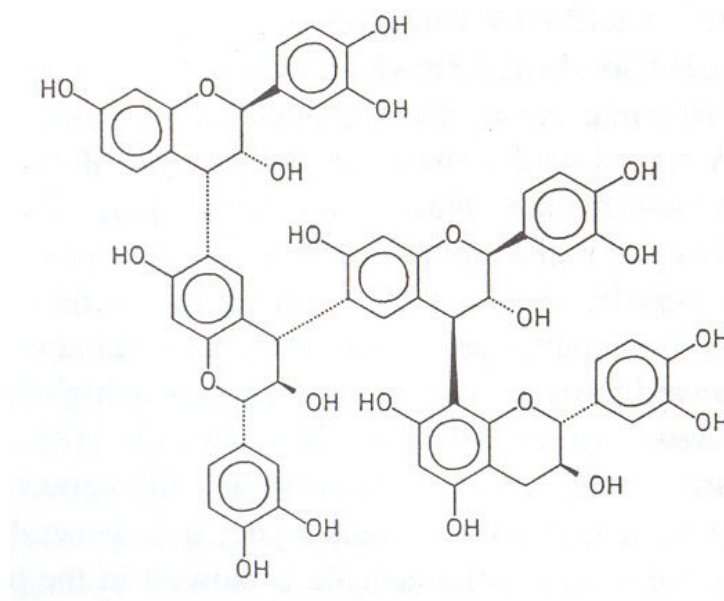


FIGURA 4 - ESTRUTURA DO TANINO DE ACÁCIA.

FONTE: PIZZI & MITTAL (1994).

Nas moléculas de tanino condensado, o anel A das unidades flavonóides mantém um centro nucleofílico altamente reativo, a outra parte da unidade flavonóide é responsável pelas pontes interflavonóides. Em taninos condensados da casca de acácia o principal modelo polifenólico é representado por flavonóides cujo anel A é resorcinólico e o anel B pirogalol. Estes constituem cerca de 70% dos taninos. Um modelo secundário, porém paralelo é representado pelo anel A resorcinólico e anel B catecol. Estes representam 25% dos taninos do total de taninos da casca de acácia (PIZZI & MITTAL, 1994).

A reação do formaldeído com o tanino produz a polimerização através de pontes metilênicas que ocorrem nos sítios reativos das moléculas do flavonóide, principalmente nos anéis A (FIGURA 5). Os sítios reativos dos anéis A são as posições 6 e 8 (de acordo com o tipo de tanino) de todas as unidades flavonóides e ambas posições 6 e 8 se encontram na parte superior da unidade flavonóide terminal (PIZZI & MITTAL, 1994).

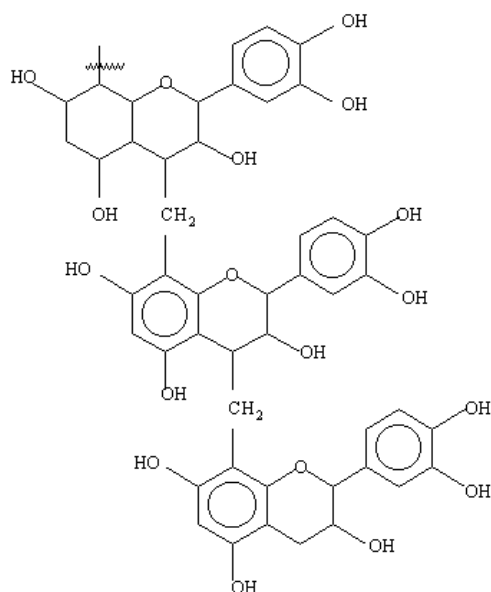


FIGURA 5 - ESTRUTURA DA LIGAÇÃO TANINO-FORMALDEÍDO.

FONTE: PIZZI & MITTAL (1994).

A TABELA 1 caracteriza o teor de tanino de algumas espécies que possuem potencial como fonte de taninos, em extração com água.

TABELA 1 - ESPÉCIES FORNECEDORAS DE TANINO CONDENSÁVEL PARA PRODUÇÃO DE ADESIVOS

Espécie	Região	Teor de tanino (%)
<i>Acacia</i> sp	Casca e fruto	35 – 40
<i>Schinopsis</i> sp	Madeira	30 – 40
<i>Rizophora</i> sp e <i>Bruguiera</i>	Casca	20 – 30
<i>Eucalyptus</i> sp	Casca e madeira	12 – 15
<i>Quercus</i> sp e <i>Castanea</i> sp	Casca e madeira	8 – 16
<i>Pinus</i> sp e <i>Tsuga</i> sp	Casca	7 – 10
<i>Sthyphnodendron adstringens</i> e	Casca	5 – 7
<i>Mimosa</i> sp		

FONTE: adaptado de NOCK e RICHTER (1978).

A qualidade dos taninos depende do tipo de extração empregada para obtê-lo. Assim, as condições de extração podem ser otimizadas objetivando a produção de extratos com propriedades adequadas à síntese de adesivos. A extração

industrial dos taninos é feita normalmente com água quente em presença de baixas concentrações de sais capazes de melhorar a eficiência do processo em termos de quantidade e qualidade dos taninos extraídos. Os sais mais utilizados são sulfito, bisulfito e carbonato de sódio (PIZZI, 1983; CHEN, 1991; citado por TOSTES, 2003).

A extração aquosa de taninos condensados na presença de sulfito de sódio é chamada de sulfitação e pode ser executada com água quente ou fria. A sulfitação é um processo bastante utilizado na extração do tanino, e os taninos obtidos são solúveis em água, apresentando também menores viscosidades (PIZZI, 1983).

2.2. Acácia Negra

Segundo Longhi & Scipioni (2011), a espécie acácia negra (*Acacia mearnsii* De Willd) pertencente à família Fabaceae (Leguminosas), subfamília Mimosoideae e se caracteriza como uma árvore com 15 - 20 m de altura; ramos com sulcos superficiais, com pelos pequenos e finos e pontas jovens pilosas douradas. As folhas são bipinadas, finamente pilosas e têm coloração verde-escura; os folíolos são pequenos (1,5 - 4 mm) e numerosos. Existem várias glândulas entre cada junção dos pares de pinas. As flores amareladas, globulares, aparecem em grande quantidade, com odor agradável. Os frutos são vagens marrom-escuras e levemente pilosas. Da casca, de coloração escura, é extraído o tanino (ver FIGURA 6). Ocorre em altitudes que variam de 850 m até o nível do mar em clima temperado e subtropical, com temperatura média no mês mais frio entre 0 e 5 °C. Suportam quantidades altas de geadas por ano e temperaturas mínimas absolutas de até 11°C. Possui a capacidade de fixar nitrogênio através da simbiose com bactérias do gênero *Rhizobium*.

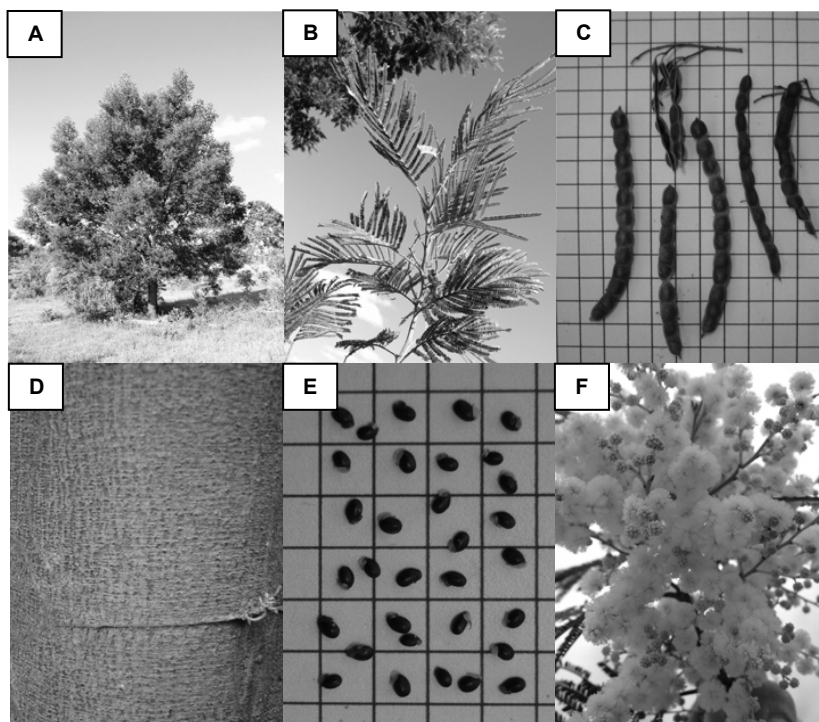


FIGURA 6 - ACÁCIA NEGRA (A); DETALHE DAS FOLHAS (B), FRUTOS (C), CASCA (D), SEMENTES (E) E FLORES (F).

FONTE: HERBÁRIO FLORESTAL DA UFSM (2011).

De acordo com Oliveira (1968), os primeiros plantios comerciais de acácia negra foram realizados em 1928 no Município de Estrela – RS, com sementes provenientes da África do Sul, tendo como objetivo a utilização da casca in natura em curtumes. A instalação de indústrias para o processamento de tanino a partir de 1941 promoveu uma expansão da acacicultura na região da Encosta da Serra Geral até o Vale do Jacuí atingindo em 1968 aproximadamente 50 mil hectares de área plantada.

Atualmente, a área plantada com essa espécie florestal no Brasil é de 189.690 ha. A matéria-prima para a produção de tanino é originada no Rio Grande do Sul, cujo cultivo – realizado por grande número de produtores rurais e empresas - está espalhado em mais de 200 municípios. O tanino é retirado da casca e os troncos são transformados em cavacos e exportados. Cerca de 30% do tanino (total de 30 mil toneladas por ano) ficam no mercado interno e os outros 70% são embarcados para mais de 70 países compradores. A Itália, maior compradora, adquire, em média, 4 mil toneladas por ano, seguida pela China, Índia, Espanha, México e Alemanha (SBS, 2008).

A produtividade da madeira de acácia negra está situada entre os valores de 10 a 25 m³ / ha / ano, sendo a produção média de casca em torno de 15 t/ha. Uma árvore de acácia-negra pesa em média, nas áreas de plantios do Brasil, na idade de seis a oito anos, ao redor de 60 kg, sendo que destes, 6 kg correspondem à casca e 54 kg à madeira (GRIGOLETTI et al., 2003 apud ALVES, 2008).

Devido a estas características a acácia negra é a principal fonte de casca para a indústria de taninos vegetais em nível mundial, utilizados principalmente no curtimento de peles. A partir dos taninos também são produzidos adesivos para painéis de madeira e floculantes para tratamento de água, além de outros produtos como dispersantes, resinas, quelantes e conservantes (SIMON, 2005 apud MOCHIUTTI, 2007).

2.3. Painéis de Madeira

Os painéis de madeira podem ser definidos como produtos compostos de elementos de madeira como lâminas, sarrafos, partículas e fibras, obtidos a partir da redução da madeira sólida, e reconstituídos através de ligação adesiva (IWAKIRI, 2005). De modo geral substituem à madeira maciça em diferentes empregos, como na fabricação de estruturas, móveis e pisos.

Youngquist (1999) afirma que as propriedades da madeira variam entre espécies, entre árvores da mesma espécie e entre amostras da mesma árvore, sendo que a madeira maciça não corresponde à madeira reconstituída no que concerne à variação das propriedades que podem ser controladas durante o processo de produção dos painéis. Quando as variáveis do processo são selecionadas, o resultado final pode muitas vezes ultrapassar o melhor esforço da natureza. Na madeira maciça, a mudança de suas propriedades é estudada em nível celular. Em painéis de madeira reconstituída, a mudança destas propriedades é estudada em nível de fibras, partículas, flocos ou lâminas. As propriedades desses materiais podem ser alteradas pela combinação, reorganização ou modificação desses elementos.

De acordo com Marra (1992) o maior ganho na capacidade de produção de painéis para outras opções, além de madeira laminada e compensada, ocorreu com

a invenção e uso de pequenos elementos de madeira tais como fibras, partículas, tiras, flocos e wafers que podem ser observados na FIGURA 7.



FIGURA 7 - ELEMENTOS BÁSICOS OBTIDOS DA MADEIRA, PEÇAS BRUTAS DE MAIORES DIMENSÕES ATÉ SUA ESTRUTURA BÁSICA DE COMPOSIÇÃO.

FONTE: MARRA (1992) adaptado por IWAKIRI (2005).

Dentro de certos limites, o desempenho dos tipos convencionais de painéis pode ser adaptado às condições de utilização final do produto. Variando a configuração física da madeira e ajustando a densidade dos painéis são apenas duas maneiras para alcançar este objetivo. Outras maneiras incluem a variação do tipo e quantidade de resina, além da incorporação de aditivos que aumentam a resistência à água, fogo ou mesmo resistência a condições ambientais específicas (YOUNGQUIST, 1999).

Segundo Iwakiri (2005) desde o início da produção de painéis compensados no final do século XIX, inúmeros tipos de painéis de madeira foram surgindo, até o momento, sempre com a preocupação em busca de novos produtos com melhor relação custo/benefício, para aplicações específicas que se destinam.

A tecnologia desenvolvida para a fabricação de painéis reconstituídos permite utilizar, como matéria-prima, subprodutos da indústria madeireira, por exemplo, costaneiras ou madeira de diâmetros reduzidos proveniente de desbastes,

agregando valor a este material e diminuindo a demanda de madeira industrial e a pressão sobre os recursos naturais (MALONEY, 1993).

São encontradas na literatura diferentes maneiras de classificação dos painéis de madeira reconstituída. A maior parte classifica estes painéis segundo o tipo de matéria-prima utilizada (lâminas, partículas ou fibras), processo produtivo (seco ou úmido) e de acordo também com densificação final do painel. Dentre os diferentes tipos de painéis de madeira podem-se destacar os principais: painéis de fibras (HDF, MDF, chapa dura e painel isolante), painéis aglomerados (MDP, OSB, *Waferboard*) e compensados (decorativos e multilaminados).

A FIGURA 8, a seguir, mostra uma forma de classificação dos painéis de madeira reconstituída, tendo como fonte de referência Suchsland & Woodson (1986) apud Youngquist (1999).

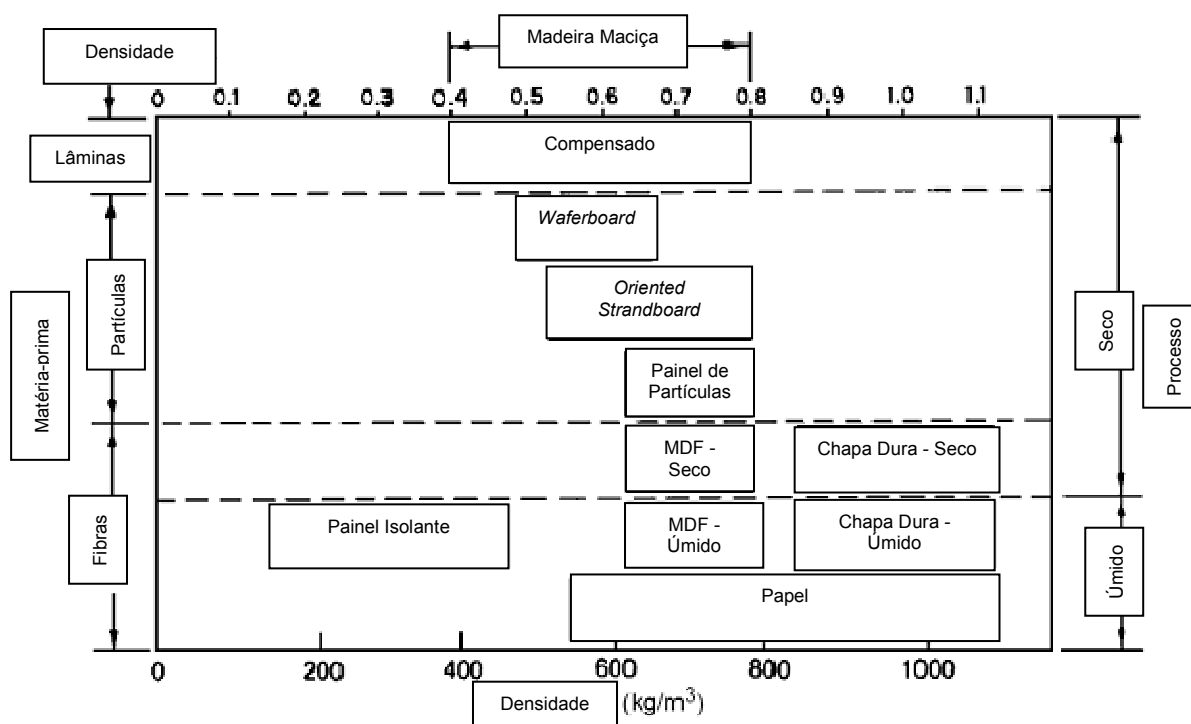


FIGURA 8 - CLASSIFICAÇÃO DOS PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA, SEGUNDO O TIPO DE MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA, PROCESSO PRODUTIVO E DENSIDADE FINAL.

FONTE: Adaptado de SUCHSLAND & WOODSON (1986) apud YOUNGQUIST (1999).

2.4. Painéis de Fibras de Média Densidade – MDF

Painéis de madeira reconstituída tais como aglomerados e painéis de fibras são tradicionalmente produzidos pela desintegração mecânica da matéria-prima madeira seguidos pela colagem das partículas por resinas termofixas gerando produtos compostos (WIDSTEN, 2002).

Segundo a norma NBR 15316 (2006), painéis de fibras de média densidade são chapas de fibras de madeira com umidade menor que 20% na linha de formação e densidade $\geq 450 \text{ kg/m}^3$, produzidas basicamente sob ação de calor e pressão com a adição de adesivo sintético. Essas chapas de fibras são conhecidas como MDF, do inglês *Medium Density Fiberboard*. Para fins mercadológicos os painéis MDF podem ser classificados em:

- HDF: chapa com densidade $\geq 800 \text{ kg/m}^3$;
- *Standard*: chapa com densidade $> 650 \text{ kg/m}^3$ e $< 800 \text{ kg/m}^3$;
- *Light*: chapa com densidade $\leq 650 \text{ kg/m}^3$;
- *Ultra Light*: chapa com densidade $\leq 550 \text{ kg/m}^3$;

É possível fabricar os painéis MDF com características especiais como resistência a ambientes úmidos e resistência ao fogo, através da escolha correta do tipo e do teor de resina e da adição de aditivos, dependendo da exigência (BAUER, 1995).

Devido a sua estrutura homogênea e isotrópica, os painéis MDF apresentam vantagens significativas quanto à usinabilidade, tanto nas faces quanto nas bordas. Devido a sua superfície lisa o MDF oferece melhores condições de acabamento superficial. Em relação às propriedades de resistência, o MDF apresenta maior ligação interna e resistência ao arranque de parafusos (IWAKIRI, 2005).

Uma característica favorável presente nos painéis MDF é a maior densidade nas faces. Esta maior densificação coincide com a região mais solicitada quando o painel trabalha sob o esforço de flexão estática. A menor quantidade de espaços vazios permite a pintura de maneira mais econômica e superfícies usinadas com menor rugosidade (ELEOTÉRIO, 2000).

De acordo com Torquato (2008), com densidade adequada e perfeita homogeneidade proporcionada pelas fibras, o painel de MDF pode ser facilmente pintado e revestido, torneado, entalhado e perfurado.

Na FIGURA 9 podem ser observados os diferentes tipos de painéis MDF encontrados no mercado: sem revestimento, com revestimento, painéis utilizados na produção de produtos de maior valor agregado (rodapé) e móveis, sendo este o maior mercado consumidor destes painéis no Brasil.

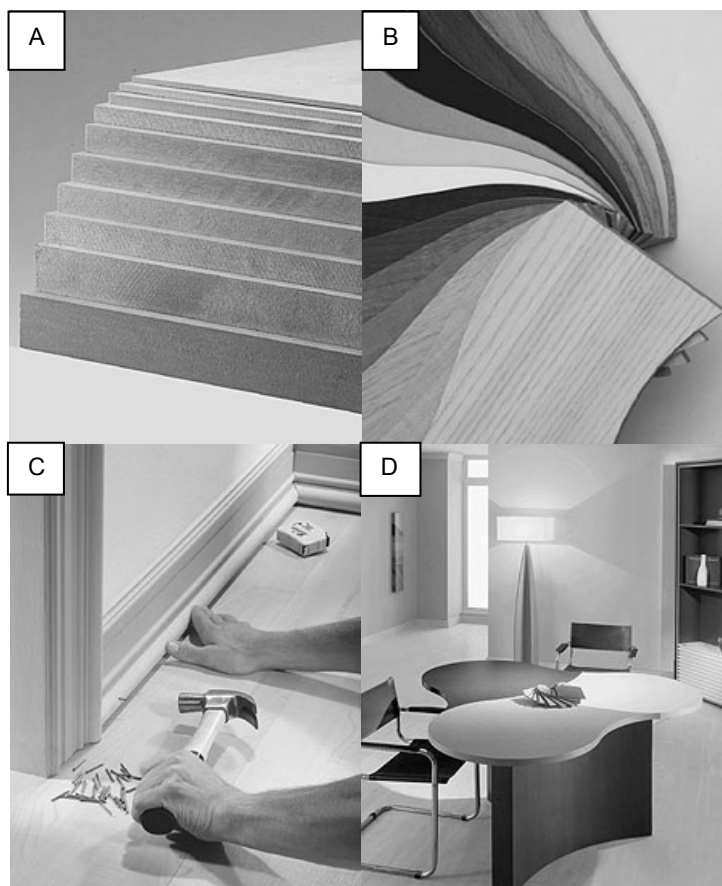


FIGURA 9 - EXEMPLOS DE PAINÉIS MDF: (A) DIFERENTES ESPESSURAS DE MDF ENCONTRADOS NO MERCADO; (B) VARIEDADES DE REVESTIMENTOS UTILIZADOS NOS PAINÉIS; (C) UTILIZAÇÃO COM PEÇAS FRESADAS – RODAPÉ; (D) MESA PRODUZIDA EM MDF.

FONTE: A AUTORA (2010) adaptado ARAUCO (2007).

Pelas suas características, o MDF é amplamente utilizado na indústria moveleira em frontais de portas, frentes de gaveta e outras peças mais elaboradas, com usinagens em bordas ou faces, como tampos de mesa, racks e estantes. Na construção civil é utilizada como pisos, rodapés, almofadas de portas, batentes, portas usinadas, peças torneadas como balaústres de escadas, pés de mesas e também em embalagens (ABIPA, 2010).

Os painéis MDF encontram muitas aplicações nas indústrias madeiras devido a suas propriedades favoráveis tais como características de superfície, estabilidade dimensional e excelente usinabilidade (OLAH et al, 2003).

Quando o MDF é utilizado para produção de móveis, os painéis devem ser revestidos com uma camada adicional de lâmina de madeira ou laminado plástico para ter aparência de um produto de madeira natural (GAITONDE, et al., 2008).

De acordo com Kılıç et al. (2009) o uso direto de painéis à base de madeira, sem melhoria da aparência da superfície e características físico-mecânica, está desaparecendo gradualmente. As superfícies dos painéis à base de madeira são geralmente revestidas para uso nas indústrias de construção civil, mobiliário e transportes. Revestimento com laminados é um processo que, além de melhorar as propriedades físico-mecânicas, também dá uma aparência agradável ao painel. As principais características da superfície obtida pelo processo de revestimento laminado são a resistência ao risco, à abrasão, umidade, calor e alguns produtos químicos domésticos. A melhoria da superfície pela plastificação depende do material do substrato, material de revestimento e do sistema adotado para o revestimento.

2.4.1. Características da matéria-prima e aditivos utilizados na produção de MDF

2.4.1.1. Madeira

O MDF pode ser produzido através de diferentes formas de fornecimento de madeira tais como: cavacos, resíduos da indústria de compensados e serragem ou outros materiais que não sejam madeira como bagaço de cana de açúcar (WIDSTEN, 2002).

De acordo com Chapman (2006), as fibras ou feixes de fibras são caracterizados por uma alta razão de esbeltez, geralmente 80-100:1 para as fibras individuais. A maioria das fibras obtidas através de serragem e aparas é danificada durante os processos que geram esses resíduos, de modo que o comprimento médio das fibras seja reduzida ao ponto onde é mais difícil cumprir os requisitos de resistência, para o uso específico destas matérias-primas. Os resíduos agrícolas,

como palha arroz ou trigo podem também ser utilizados para produção de aglomerados e MDF. No entanto, eles geralmente contêm componentes, tais como ceras que requerem um tratamento especial, ou o uso de adesivos específicos para conseguir ligação satisfatória. Recentemente, a madeira recuperada a partir de resíduos urbanos está sendo incluída como matéria-prima para produção de aglomerados e MDF.

Muitos autores têm pesquisado o uso de fibras alternativas à madeira para produção de painéis MDF. Segundo Yousefi et al. (2009), os painéis MDF produzidos com palha de canola (*Brassica napus*) possuem propriedades satisfatórias em comparação aos fabricados a partir de outras matérias-primas que não seja madeira, tais como palha de trigo, palha de soja (YE et al., 2007), casca de avelã (ÇÖPÜR et al., 2008) e biomassa de Rododendro (*Rhododendron ponticum* L.) (AKGÜL e CAMLIBEL, 2008).

Segundo Çöpur et al. (2008) painéis produzidos com palha de trigo ou outros resíduos agrícolas estão sendo produzidos comercialmente em inúmeros países devido ao elevado consumo global de madeira, o qual ultrapassa 3,23 bilhões de ton/ano.

Entretanto, de acordo com Iwakiri (2005), a madeira é a principal matéria-prima utilizada em escala industrial, na forma de toras com diâmetro acima de 50 mm, e também na forma de resíduos de processamento tais como: costaneiras, pontas e aparas, rolo-resto de laminação e outros resíduos de exploração florestal.

Chow & Zhao (1992) afirmam que as fibras de bétula (*Betula* sp), freixoeiro (*Fraxinus* sp), tília (*Tilia* sp), abeto (*Pseudotsuga* sp), pinho (*Picea* sp), e lariço (*Larix* sp) têm sido fontes reconhecidas de matéria-prima com alta de qualidade para a produção de MDF na Europa.

As fibras da madeira de seringueira (*Hevea brasiliensis*) e eucalipto (*Eucalyptus camaldulensis*) são convencionalmente utilizadas como recursos para a fabricação de painel de fibra de média densidade na Tailândia (HIZIROGLU & KOSONKORN, 2006).

A utilização de madeira com baixa densidade permite a fabricação de painéis com propriedades mecânicas superiores quando comparados aos de madeira com elevada densidade. Este fato é explicado devido à possibilidade de uma maior compactação dos painéis de média densidade assegurando um contato suficiente entre as fibras, possibilitando uma melhor colagem (MALONEY, 1993).

Blackman (2000) afirma que as diferentes fontes de matérias-primas determinam a qualidade das fibras, às quais determinarão o acabamento superficial do produto final.

Suchsland et al. (1990) apud Xing et al. (2004a), consideram que a morfologia e estrutura das fibras apresentam grande importância nas propriedades de painéis MDF. Xing et al. (2004a) avaliaram fibras de coníferas e folhosas e consideraram a quantidade de resina por superfície de fibra longa sendo maior do que as de fibra curta e maiores teores de resina resultando em melhores propriedades mecânicas dos painéis MDF.

Woodson (1976) avaliando catorze espécies de folhosas do sul dos Estados Unidos encontrou uma correlação negativa entre a resistência dos painéis MDF e a densidade das madeiras, pois à medida que se aumentava a densidade do tronco, densidade do cavaco e densidade da fibra houve uma redução no MOE, MOR e a resistência à tração perpendicular dos painéis MDF.

Segundo Pranda (1995), os painéis MDF produzidos com fibras de eucalipto exigem maior quantidade de resina para alcançar as mesmas propriedades mecânicas que proporcionam os painéis produzidos com fibras de pinus. Entretanto, quando foram avaliadas as propriedades físicas (inchamento em espessura e absorção de água) os painéis de eucalipto apresentaram melhor desempenho do que os constituídos por fibras de pinus, sendo que ambos apresentavam o mesmo teor de resina.

2.4.1.2. Resinas termofixas

Resinas termofixas são resinas sintéticas que ao serem submetidas a aquecimento, sofrem modificações químicas e físicas irreversíveis de maneira que se tornam duras e insolúveis, por meio de reação de policondensação (NOCK & RITCHER, 1978).

As principais resinas empregadas na fabricação de painéis à base de madeira são as resinas sintéticas, destacando-se o fenol-formaldeído, o resorcinol-formaldeído, a uréia-formaldeído e a melamina-formaldeído. Estas quatro resinas compõem, aproximadamente, 90% de todas as resinas adesivas em painéis de madeira, sendo todas elas derivadas de combustíveis fósseis. O fenol e o resorcinol

são derivados do benzeno, que é sintetizado a óleo, e a uréia, a melamina e o formaldeído são todos derivados do petróleo (Koch et al. 1987).

A resistência do painel MDF depende de suas fibras e das ligações adesivas entre elas. Dessa forma, os adesivos são necessários para assegurar a ligação efetiva entre as fibras. Os tipos mais comuns de resinas utilizadas para os painéis MDF são à base de formaldeído, por exemplo, as resinas uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído e fenol-formaldeído (HALVARSSON et al., 2008).

2.2.1.2.1. Resina uréia-formaldeído

Segundo Maloney (1993) e Pizzi (1994) a resina à base de uréia-formaldeído corresponde aos adesivos mais utilizados para colar a madeira e seus produtos, sendo utilizada em 90% dos painéis a base de madeira produzidos pelo processo seco no mundo.

A resina uréia-formaldeído é a combinação de dois compostos químicos que resultam em polímeros lineares e ramificados, ligados tridimensionalmente, quando a resina se encontra curada. A uréia possui dois grupos amônia que apresentam quatro hidrogênios reativos que permitem a formação de pontes metilênicas com os hidrogênios reativos do formaldeído (FIGURA 10). No primeiro estágio, do processo de formação da resina, há uma condensação alcalina formando-se precursores (mono, di e trimetiloluréia) que serão utilizados na segunda fase. O segundo estágio é uma condensação ácida das metiloluréias, para primeiramente solubilizar e então polimerizar a resina (PIZZI & MITTAL, 1994).

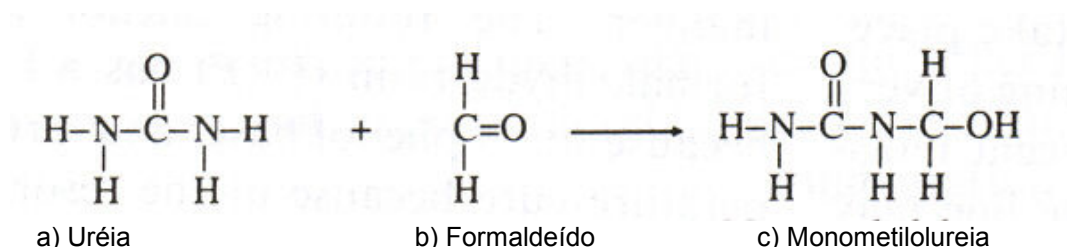


FIGURA 10 - ESTRUTURA DE LIGAÇÃO URÉIA-FORMALDEÍDO.

FONTE: MARRA (1992).

A razão molar entre formaldeído e uréia – F/U, situa-se entre 1,2:1 a 2,0:1. Resinas com baixa razão molar, entre 1,2:1 a 1,6:1, se caracterizam por um tempo maior de gelatinização, menor conteúdo de formaldeído livre, mas com viscosidade

mais elevada, menor resistência à água, menor resistência mecânica e rigidez e um ritmo de cura mais lento do que as resinas com alta razão molar (1,8:1 a 2,0:1) (IWAKIRI, 2005).

As resinas uréia-formaldeído perdem sua resistência quando estão sob a ação da umidade por tempo relativamente curto. Dessa forma, exposições repetidas a ambientes com alto teor de umidade, temperaturas iguais ou superiores a 65°C podem provocar mau desempenho das peças, afetando-as negativamente (SAMLAIC, 1983).

A matéria-prima utilizada na produção desta resina não contém benzeno ou componentes aromáticos. Como resultado, estas resinas apresentam baixo custo quando comparadas com a maioria das emulsões e outras resinas sintéticas (GONÇALVES, 2000).

O pH é um parâmetro fundamental na avaliação da qualidade da resina uréia-formaldeído, visto que sua polimerização ocorre em meio ácido, havendo necessidade de controle deste parâmetro evitando-se um processo de pré cura da resina, o que pode reduzir consideravelmente as propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos (MALONEY, 1993).

2.2.1.2.2. Resina melamina-formaldeído

A química da resina melamina-formaldeído envolve as mesmas reações do formaldeído com os grupos amônia para a formação dos grupos metilol, os quais são condensados por pontes metilênicas como ocorre na uréia (FIGURA 11). Só que nesse caso os grupos amônia são parte de uma estrutura cíclica de carbonos alternados com nitrogênio, chamada de melamina. Essa estrutura química, em parte, melhora a estabilidade das ligações (MARRA, 1992).

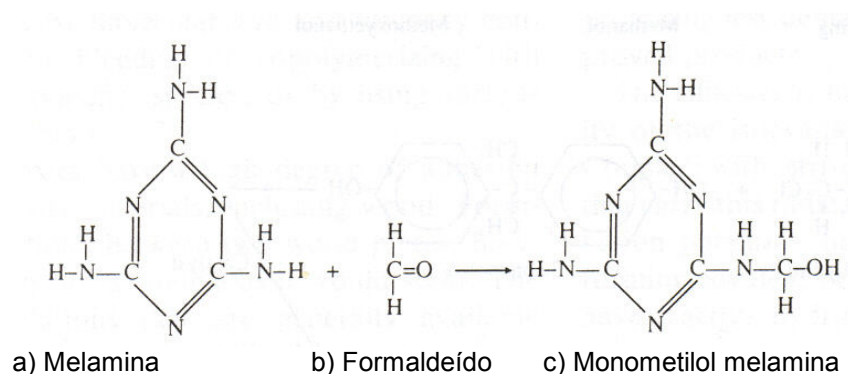


FIGURA 11 - ESTRUTURA DE LIGAÇÃO MELAMINA-FORMALDEÍDO.

FONTE: MARRA (1992).

Devido a seu alto custo são utilizadas misturadas à resina uréia-formaldeído produzindo uma cola de durabilidade inferior.

Hse & He (1990) desenvolveram sistemas de ligação da resina uréia-formaldeído fortificada com melamina em cinco diferentes razões molares (Formaldeído:Uréia:Melamina), 6:2:0,25, 6:2:0,50, 6:2:0,75, 6:2:0,1,00 e 6:2:1,25, com o intuito de produzir painéis tipo flaker com características para uso externo. Entretanto, as resinas geradas possuíam reduzidos teores de sólidos, abaixo de 50%, produzindo painéis com propriedades pouco satisfatórias para este tipo de aplicação. Em relação ao custo de produção, a resina fortificada apresentou-se cerca de 20% mais econômica quando comparada às resinas fenólicas.

Halvarsson et al. (2008) avaliaram a utilização da resina melamina-uréia-formaldeído para produção de painéis MDF de fibras da palha de trigo, encontrando resultados promissores para melhoria das propriedades físicas dos painéis conforme aumentou-se a proporção de melamina para fortificação da resina uréia-formaldeído.

2.2.1.2.3. Resina fenol-formaldeído

A resina fenólica é um produto da reação do fenol com o formaldeído, sendo que essa reação procede-se em vários estágios; o primeiro se caracteriza pela adição de formaldeído e fenol formando o metilol fenol. No segundo estágio, este precursor reage com ele mesmo (condensando-se), formando por último grandes moléculas sob condições apropriadas de temperatura e pH. As moléculas de fenol são interligadas por pontes metilênicas carbono-carbono, como pode ser observado na FIGURA 12 (MARRA, 1992).

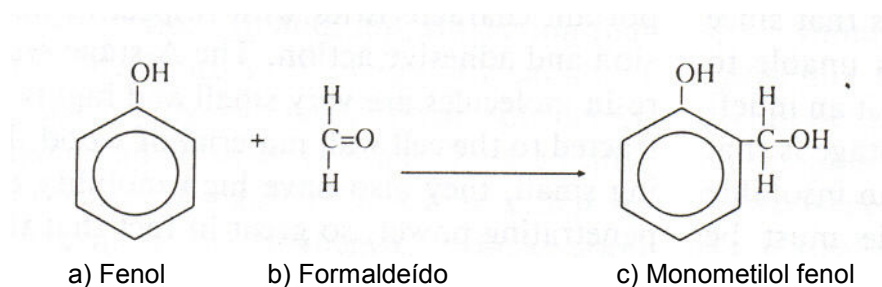


FIGURA 12 - ESTRUTURA DE LIGAÇÃO FENOL-FORMALDEÍDO.

FONTE: MARRA (1992).

Estes polímeros vêm sendo empregados na colagem de produtos estruturais de madeira adequados para o uso exterior. Os painéis de madeira fabricados com a resina fenol-formaldeído não apresentam problema de emissão de formaldeído (GONÇALVES, 2000).

Park et al. (2001) desenvolveram um modelo para produção de painéis MDF de três camadas com a resina fenol-formaldeído através do uso de catalisadores à base de carbonatos para aceleração do tempo de cura da resina obtendo painéis com propriedades de resistência a flexão estática e ligação interna satisfatórias para o uso exterior deste produto.

2.2.1.2.4. Resina tanino-formaldeído

O tanino, obtido de várias fontes renováveis, é substância amplamente distribuída entre as plantas, sendo que na casca de algumas espécies a concentração pode chegar até 40%, permitindo assim sua exploração comercial (PIZZI, 1983).

O desenvolvimento de adesivos baseados em taninos vegetais efetua-se em várias partes do mundo desde 1914 (primeira patente requerida). As primeiras tentativas provaram ser insatisfatórias e após um longo período de inatividade, renovaram-se as pesquisas na década de 50, principalmente na Austrália, África do Sul, Inglaterra, Estados Unidos, etc (DALTON, 1950, 1953; PLOMLEY et al., 1957; NOCK & RITCHER, 1978).

Os extrativos da casca de acácia negra e da madeira do quebracho são os mais importantes taninos condensados produzidos industrialmente. Os taninos

condensados constituem mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais ultrapassando a marca de 350.000 ton/ano (PIZZI, 1983).

O aumento contínuo e progressivo do custo dos produtos derivados do petróleo incentivou a substituição do fenol sintético que constituía a resina fenol-formaldeído por polifenóis naturais como o tanino (PIZZI, 1983).

Pesquisas com resinas naturais vêm sendo desenvolvidas há muitos anos em vários países a fim de se descobrir e aprimorar a utilização de substâncias renováveis que se adaptem ao uso que atualmente é empregado às resinas sintéticas (FERREIRA, 2004).

Long (1991) desenvolvendo estudo com resina à base de tanino de quebracho obteve resultados satisfatórios indicando seu emprego como elemento fortificante da resina uréia-formaldeído para o uso na produção de painéis MDF com propriedades adequadas para uso interno.

Dix et al. (1998) mostraram que é possível fabricar MDF com tanino da casca de *Picea abies*. Os taninos foram obtidos através da extração da casca com água e/ou sulfito e depois misturados com o tanino comercial do quebracho. Os painéis apresentaram propriedades suficientes para serem utilizadas em ambiente úmido.

A utilização comercial de resinas à base de tanino em chapas de partículas no Chile existe desde 1994. A resina à base de tanino utilizada no Chile é composta de 90% de tanino da casca de *Pinus radiata*, 5% de isocianato e 5% de uréia. O teor de tanino do extrato depende do processo de extração e da matéria-prima, podendo conter quantidades substanciais de carboidratos, sendo comum a utilização de adesivos com níveis de aplicação de resina em torno de 10% a 15%, baseado no peso seco dos painéis de fibras (SELLERS, 2001).

Roffael et al. (2000), analisando tanino de abeto revelaram que a substituição parcial do tanino de quebracho, atualmente utilizado na Alemanha para confecção de MDF, por 60% do tanino de abeto, pode ser viável na produção de MDF de uso exterior, podendo também ser empregado integralmente na confecção de MDF de uso interior.

Gonçalves et. al. (2008), utilizando tanino da casca de acácia negra em substituição à resina convencional uréia-formaldeído (em percentuais de 10%, 15% e 30%), afirmaram que um maior percentual de tanino à resina uréia-formaldeído

permitiu o aumento da estabilidade dimensional e manutenção das propriedades mecânicas dos painéis aglomerados produzidos em comparação à testemunha.

Uma pequena redução no teor de resina (por exemplo, de 13% para 12%) pode resultar em economias de resina de cerca de 367 000 toneladas de resina uréia-formaldeído líquida (com teor de sólido em torno de 60%) para o total de fábricas de MDF no mundo (densidade do painel 750 kg/m^3 , com 8% de umidade). A melhoria na eficiência da resina é de fundamental importância, uma vez que afeta diretamente as propriedades dos MDF e os custos de produção final (XING et al., 2006b).

A qualidade de uma resina é avaliada, no produto final, principalmente através da viscosidade, pH e tempo de formação de gel. A viscosidade dos extratos tânico é também fortemente dependente da sua concentração e, em geral, os extratos tânico são mais viscosos nas concentrações normalmente exigidas para fabricação de adesivos (PIZZI, 1983).

Devido à alta reatividade química dos polifenóis contidos nos diferentes taninos, as resinas tanino-formaldeído puras, geralmente tem uma vida em panela muito curta, isto é, um aumento da viscosidade (condensação) rápido. Consequentemente a relação vida de panela é relativamente pequena (as temperaturas geralmente utilizadas na fabricação de compensados) (NOCK & RITCHER, 1978).

Uma alta viscosidade torna as resinas à base de taninos inadequadas, pois a viscosidade afeta diretamente a formulação, aplicação e resistência da linha de cola dos adesivos produzidos (KEINERT JR. & WOLF, 1984).

De acordo com Pizzi & Mittal (1994), os meios de aumentar a durabilidade da resina são:

- Adicionar álcoois aos adesivos para formação de hemicetals com formaldeído e posteriormente agir como retardante à reação do tanino-formaldeído;
- Ajustar o pH do adesivo para obter uma maior vida útil e cura proporcional;
- Usar hexamina como endurecedor, o qual sob condições normais aumenta a vida útil em temperatura ambiente, mas acelera o tempo de cura em altas temperaturas.

A modificação do tanino também vem a ser uma alternativa para melhorar suas propriedades como adesivo. Dentre as modificações destacam-se a introdução de substâncias ligantes para melhorar a ramificação; substituição do formaldeído por outra substância portadora de formaldeído, como paraformaldeído ou hexametilenotetramina, que liberam o formaldeído somente durante a prensagem a quente; e a hidrólise ácida ou alcalina, reduzindo a viscosidade do extrato tânico, através da hidrólise das gomas hidrocoloidais de alto peso molecular e açúcares, permitindo o rompimento das ligações interflavonóides (KEINERT JR. & WOLF, 1984; PIZZI, 1983 apud MORI, 2000).

2.4.1.3. Catalisador

Catalisadores são utilizados para acelerar o processo de cura da resina (MALONEY, 1993). O endurecimento da resina não deve ocorrer durante o seu armazenamento e, portanto, a ação exata da sua cura é resultado da combinação do calor com o agente de cura (BELINI, 2007).

De acordo com Pizzi (1983) os catalisadores mais empregados pelas indústrias de produtos de madeira no processo de cura a quente são soluções salinas de sulfato de amônia e cloreto de amônia.

Em resinas à base de tanino o catalisador é o próprio formaldeído e também de acordo com Pizzi (1983) pode-se utilizar o paraformaldeído ou hexametilenotetramina para reduzir a reatividade do tanino durante o processo de cura.

2.4.1.4. Emulsão de Parafina

Segundo Belini (2007) a emulsão de parafina é adicionada à massa de fibras visando proporcionar a propriedade de hidrorepelência aos painéis. Pode, também, lubrificar os segmentos de disco quando aplicada nos cavacos anteriormente à refinação, sendo, porém, questionável.

A quantidade de emulsão de parafina a ser aplicada no painel varia de empresa para empresa, mas geralmente não ultrapassa o limite de 1% ou menos, baseado nos sólidos da emulsão e peso seco de madeira (MOSLESMI, 1974).

Roffael et al. (2005) explorando a influência do teor de parafina e composição química de parafinas comerciais sobre o inchamento em espessura, absorção de água e resistência da ligação interna em painéis MDF, concluíram que uso de 0,1% de parafina aumentou a eficiência da estabilidade dimensional e proporções superiores a 0,25%, não influenciaram na taxa de absorção de água dos MDF. Os autores constataram também que a utilização de parafina em proporções entre 0,1% e 1,0% não impactou negativamente as propriedades mecânicas dos painéis.

2.4.2. Parâmetros do processo que afetam a qualidade dos painéis MDF

De acordo com Widsten (2002), o processo de desfibramento pressurizado mais utilizado para produção de fibras é o *Asplund*, que consiste no preaquecimento e refinamento das fibras sob condições de pressão. Este processo envolve o preaquecimento dos cavacos com vapor saturado sob pressão usualmente a 170°C ou temperaturas superiores alcançando o amolecimento da lignina necessária para o estágio de refino. Do preaquecimento, os cavacos são transportados a uma zona pressurizada do refinador entre dois discos (FIGURA 13), onde um ou ambos os discos são rotativos e possuem sulcos, nesta região as fibras são separadas mecanicamente ao longo da lamela média. Após o refino, as fibras são descarregadas à pressão atmosférica num ciclone que separa as fibras do vapor. No processo seco de produção do MDF, o teor de umidade é ajustado ao nível desejado em uma tubulação suspensa ou secador *flash*. Este é encaminhado para aplicação de resina termofixa, parafina e outros aditivos como agentes preservantes, sendo então, encaminhado a uma formadora a ar. Ao final o colchão formado é encaminhado a uma prensa quente, num processo típico de prensagem contínua. A resina termofixa uréia-formaldeído é predominantemente utilizada no processo seco.

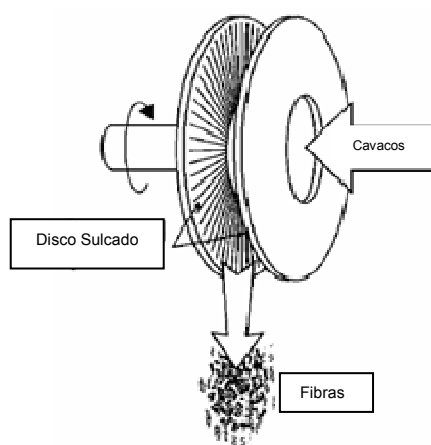


FIGURA 13 - SISTEMA PARA OBTENÇÃO DAS FIBRAS DE MADEIRA.

FONTE: TIENVIERI et al. (1999).

2.4.2.1. Condições de geração das fibras

Segundo Chapman (2006), os cavacos de madeira para produção de MDF são tratados termicamente a um ponto onde a camada rica em lignina entre as fibras amolece. Este ponto é caracterizado por um ponto de transição vítrea da lignina, geralmente encontrada à temperatura de 140°C. Para isso, os cavacos são aquecidos em uma atmosfera sob pressão de vapor de aproximadamente 8 bar (0,8 MPa), por um período suficiente para que esta condição seja alcançada de forma homogênea. O amolecimento dos cavacos é obtido em um período de retenção entre 3 a 4 minutos. O material tratado termicamente é então transferido à pressão predominante de um refinador, um "moinho de impacto" que separa as fibras. Essa é a sequência no sistema de preparação de fibras, que envolve o pré-tratamento térmico seguido de tratamento mecânico no refinador.

Em estudo desenvolvido por Xing et al. (2007a) avaliando o efeito de pressões de vapor entre 0,6; 0,9 e 1,2 MPa e tempo de retenção de pré-aquecimento entre 3, 5 e 7 minutos para desfibramento termomecânico da casca *Picea mariana* sobre as propriedades mecânicas de painéis MDF, descobriram resultados que indicaram os maiores valores de ligação interna, módulo de ruptura e módulo de elasticidade em painéis produzidos com a maior pressão de vapor e menor tempo de retenção. Os autores encontraram também que as propriedades dos MDF foram satisfatórias em comparação à norma ANSI para MDF e sugeriram a

utilização dos resíduos da casca pinus como um material potencialmente adequado para a fabricação de painéis MDF.

Mohebbi et al. (2008) afirmaram que qualquer tipo tratamento nas fibras podem influenciar diretamente nas propriedades dos painéis de fibras de média densidade. Nesta pesquisa, os autores avaliaram o efeito do tratamento hidrotérmico de fibras industriais em um reator de aço inoxidável, com temperaturas variando entre 120, 150 e 180° C durante tempos de retenção que variaram entre 0, 30 e 90 minutos. Os painéis foram produzidos com densidade nominal de 0,70 g/cm³, 10 mm de espessura, sob uma pressão de 30 bar (30,59 kgf/cm²) e temperatura de prensagem de 170° C. Os resultados mostraram que a absorção de água não foi afetada pelo tratamento hidrotérmico, enquanto o inchamento em espessura foi melhorado proporcionando uma maior estabilidade dimensional aos painéis. Em relação à resistência mecânica, houve uma ligeira redução no MOE e MOR e a ligação interna foi drasticamente afetada pelo aumento da temperatura e tempo de retenção.

Kelley et al. (2005) avaliaram o efeito de diferentes idades (5 e 35 anos) e pressões de vapor (2-18 bar) sobre as propriedades das fibras de *Pinus taeda* para produção de MDF. De modo geral, os autores observaram que as porcentagens de extrativos totais e glicose foram aumentadas, enquanto a xilose, galactose, manose diminuíram com o aumento da pressão de refinação, não existindo mudanças consistentes na composição química das fibras refinadas em função da idade da madeira. Os autores constaram ainda, que a cristalinidade das fibras refinadas aumentou com a idade e pressão de refinação.

Belini et al. (2008) analisaram painéis MDF, produzidos com fibras de *Eucalyptus grandis* sob tempos de preaquecimento entre 3, 4, e 5 minutos e pressões de desfibramento entre 7, 8 e 9 bar. Os resultados observados evidenciaram fibras com coloração mais escura nos tratamentos com maior intensidade de desfibramento, além de encontrarem fibras com paredes rompidas no sentido transversal e baixo desempenho em relação às propriedades mecânicas e estabilidade dimensional dos painéis. Entretanto, os painéis produzidos sob o tratamento de desfibramento mais brando apresentaram propriedades físicas satisfatórias. Os resultados demonstraram ainda que o aumento da intensidade de refino dificultou o recobrimento das fibras por resina afetando as propriedades físicas e mecânicas dos MDF.

Em trabalho investigativo desenvolvido por Roffael et al. (2006), foi avaliado o potencial da utilização de fibras obtidas pelo processo químio-termo-mecânico com adição de uma mistura de hidróxido de sódio e sulfito de sódio para produção de MDF, utilizando como ligantes as resinas fenol-formaldeído e isocianato (PMDI). Os autores conseguiram obter MDF com propriedades satisfatórias de ligação interna e flexão estática. Entretanto, os painéis apresentaram maior inchamento em espessura e absorção de água quando comparados aos MDFs produzidos com fibras geradas pelo processo tradicional (termo-mecânico).

2.4.2.2. Condições de aplicação da resina e secagem das fibras

De acordo com Iwakiri (2005) a resina uréia-formaldeído é utilizada na proporção de 8 a 10% de sólido resinoso, sobre o peso seco das fibras. Cerca de 5 a 10% de resina melamina-uréia-formaldeído, em relação ao peso da uréia-formaldeído, pode ser adicionada com o objetivo de aumentar a resistência à umidade.

A ação do umedecimento das fibras depende da natureza físico-química da resina e da superfície da fibra. Solventes e polímeros de baixo peso molecular tendem a umedecer e penetrar mais rapidamente nas fibras, enquanto que, resinas de alto peso molecular umedecem e penetram mais lentamente nas fibras, resultando em acúmulos na superfície; neste caso, a adsorção e difusão dos líquidos na parede celular causam inchamento das substâncias lignocelulósicas (SILVA, 2003).

Para aplicação da resina, inicialmente, eram utilizados os mesmos equipamentos empregados para encolagem de partículas, sendo a fibra seca misturada com resina em uma encoladeira de partículas. O produto obtido apresentava propriedades satisfatórias, porém ocorriam áreas escuras de diferentes dimensões na superfície do painel e nessas áreas o teor de resina era de duas a três vezes acima da média encontrada no painel MDF. Este problema foi reduzido a proporções aceitáveis, alterando o ponto de aplicação da resina através do transporte e secagem das fibras pelo sistema *blowline*¹. As manchas de resina foram minimizadas, mas a experiência inicial com o sistema *blowline* demonstrou um

¹ De acordo com Chapman (2006), é um sistema de aplicação de resina e secagem de fibras específico para produção de MDF, sendo caracterizado pela entrada de material em uma tubulação com corrente de ar quente que leva a um ciclone que separa a fibra seca do ar, ocorrendo num curto período de tempo (menos de 5 s). A resina é adicionada antes do processo de secagem, posteriormente as fibras com resina fluem através do secador, alcançando uma umidade entre 9-12% na entrada do colchão de fibras para o processo de prensagem.

consumo excessivo de resina e maiores quantidades eram necessárias para atingir as propriedades desejadas aos painéis (CHAPMAN, 2006).

Iwakiri (2005) apresenta o processo de secagem das fibras sendo realizado por meio de uma tubulação, de comprimento variado, com sistema pneumático de arraste do material, denominado sistema *flash*, podendo possuir um ou dois estágios. A temperatura aplicada varia em função do tipo de equipamento, podendo alcançar valores iniciais entre 216 a 316°C e ao final do processo entre 32 a 82°C.

Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de verificar a influência do tipo de resina e modo de aplicação na uniformidade de distribuição nas fibras para produção de MDF. Pakdel et al. (2008) afirmam que a baixa eficiência da resina uréia-formaldeído pelo processo *blowline* de aplicação, pode ser explicada pelos seguintes fatores: pré-cura da resina; cobertura ou distribuição desuniforme nas fibras; perda e baixa penetração de resina.

De acordo com Cyr et al. (2008), a estrutura porosa das fibras de madeira e sua afinidade com a água permite a resina penetrar através da força capilar. Tal fenômeno é estimulado pelo processo *blowline* de aplicação, utilizado em plantas industriais, onde se formam parâmetros que otimizam este processo como a alta pressão de vapor saturado, fluxo turbulento e calor. Em relação à resina melamina-uréia-formaldeído pode-se constatar, em sua investigação, uma distribuição uniforme sobre a superfície da fibra, através do uso da técnica de espectroscopia de fotoelétrons por raio-X, indicando o uso de maiores quantidades de resina para o preenchimento das lacunas geradas por fibras danificadas ou quebradas e conseqüente obtenção de painéis com propriedades mecânicas satisfatórias.

Em relação a estudos desenvolvidos em plantas piloto, pode-se citar o trabalho de Xing et al. (2004b), utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para avaliar o efeito do processo de pré-cura da resina uréia-formaldeído na resistência à tração perpendicular de painéis MDF. Neste estudo, foram realizadas varreduras com o DSC logo após a aplicação da resina e em períodos de 24, 48, 120, 168 e 216 horas, onde foi constatada uma diminuição da resistência à tração perpendicular durante as primeiras 24 h, apresentando uma relação linear com o tempo.

2.4.2.3. Teor de umidade do colchão de fibras

Kollmann et al. (1975) afirmam que a umidade presente no colchão de fibras possui funções fundamentais relacionadas à transferência calor para a camada interna do painel durante a prensagem e diminui a resistência à compressão do material, reduzindo desta maneira a pressão específica requerida no processo.

De acordo com Maloney (1993), a quantidade de umidade e sua distribuição ao longo da espessura do colchão de fibras contribuem significativamente para a qualidade final dos painéis. De modo geral, elevados teores de umidade nas camadas externas e reduzido na camada interna do colchão tendem a formar painéis com maior resistência à flexão estática e menor resistência à tração perpendicular, devido à maior densificação das camadas externas e conseqüente menor densificação da camada interna. Um reduzido teor de umidade do colchão proporciona um perfil de densidade mais homogêneo e assim uma maior resistência à tração perpendicular e ao arrancamento de parafuso no topo.

Em estudo desenvolvido por Chow & Zhao (1992) avaliando diferentes níveis de resina fenol-formaldeído em painéis MDF com misturas de fibras de madeira (70 % folhosas e 30 % coníferas), verificou-se que o teor de umidade do colchão e a temperatura de prensagem influenciaram na resistência dos painéis submetidos à flexão estática, tração perpendicular ao plano do painel, expansão linear, absorção de água e inchamento em espessura, onde o MDF proveniente de um colchão de fibras com teor de umidade de 12% apresentou as propriedades mais satisfatórias.

2.4.2.4. Alinhamento das fibras

Chapman (2006) afirma que a orientação das fibras, no processo industrial, depende da direção de formação do colchão e movimentação da esteira, resultando no grau de orientação. Este efeito proporciona uma maior resistência à flexão do MDF. Comenta ainda que a diferença da orientação depende da velocidade da esteira, podendo ser 20-25% maior no sentido perpendicular à movimentação.

Em relação à produção de MDF em laboratório, Butterfield et al. (1992) comentam que durante a redução da espessura do colchão de fibras, ocorre uma orientação, preferencialmente, no sentido horizontal ao plano do painel, resultando

em uma considerável pressão das fibras, umas sobre as outras, provocando amplo contato entre as paredes destas fibras e a resina.

Talbott (1974) apud Maloney (1993) explanou sobre a importância do alinhamento das fibras e sua influência na resistência à flexão estática em painéis de fibras. Neste estudo, o autor enfoca principalmente painéis produzidos sem alinhamento e com alinhamento, constituídos por três espécies de madeira usualmente empregadas para esta finalidade nos Estados Unidos, constatando a importância desta variável para obtenção de um incremento significativo do módulo de ruptura e módulo de elasticidade dos painéis.

2.4.2.5. Condições de Prensagem

De acordo com Eleotério (2000), a prensagem se caracteriza como uma das etapas mais importantes na fabricação de painéis à base de madeira, pois determina a espessura e a densidade final do painel e, ainda, transfere calor responsável pela cura da resina proporcionando a consolidação do painel.

A prensagem não depende apenas da temperatura dos pratos, mas também da taxa de transferência de calor através do colchão, sendo influenciada por uma série de fatores tais como a densidade do painel, tipo de resina e teor de umidade do colchão (CHAPMAN, 2006).

Um dos parâmetros do processo de prensagem de grande relevância que afetam a qualidade final dos painéis de fibras de média densidade é o ciclo de prensagem. Wang et al. (2001) produziram painéis MDF constituídos por misturas sem controle de fibras de pinheiros do sul (*P. taeda*, *P. elliotii*, *P. palustris*) e avaliaram a influência do ciclo de prensagem em uma, duas, três e seis etapas na constituição do perfil de densidade dos painéis, encontrando resultados que indicaram um efeito positivo na divisão do ciclo de prensagem em pelo menos duas etapas, favorecendo a formação das camadas externas com maior densificação e a camada interna com menor densificação, havendo um contraste de densidade ideal e uma melhoria significativa nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis.

Segundo Maloney (1993), outros parâmetros fundamentais para o controle do perfil de densidade e com consequentes melhorias nas propriedades dos painéis seriam o tempo de fechamento da prensa e a temperatura de prensagem. Esses dois fatores simultaneamente direcionam rapidamente o colchão de fibras a atingir a

espessura final do painel ocorrendo um aumento da densidade na camada interna enquanto há uma redução na densidade das camadas externas, formando um perfil de densidade mais homogêneo, devido à rápida transferência de calor para o centro do painel.

Steffen et al. (1999) avaliaram o processo de prensagem em um sistema industrial contínuo e constataram que a pressão específica imediatamente após a entrada do colchão de fibras na prensa chega a 4,5 MPa (45,88 kgf/cm²) levando as camadas superficiais do painel a uma compressão extrema e a camada central a uma leve pressão. Após cerca de dois terços do processo de prensagem, os painéis são comprimidos por cerca de 5 mm até alcançarem uma distribuição relativamente homogênea para a densidade da camada interna.

Hiziroglu (1996) afirma que a prensagem é um dos parâmetros que influenciam na rugosidade final da superfície de painéis MDF e para Ozdemir et al. (2009) a rugosidade dos MDF e aglomerados é considerada uma propriedade latente tornando-se um parâmetro importante quando os painéis são expostos a alta umidade.

2.5. Tendências do mercado de painéis de madeira

Torquato (2008) analisando o cenário mundial de painéis de madeira cita o estudo desenvolvido pela FAO (2006), sobre as tendências e perspectivas do setor florestal na América Latina e Caribe com a projeção do setor até o ano de 2020. Este estudo demonstra que a alta competitividade da indústria de MDF, OSB e painéis de partículas, principalmente no Brasil e no Chile, é devido ao baixo custo de produção e pela matéria-prima ser oriunda de florestas plantadas, devendo influenciar no incremento da produção regional destes produtos a médio e longo prazo.

Em relação à produção mundial de painéis de madeira pode-se observar, através da FIGURA 14, um panorama de aumento crescente entre o período de 1995 a 2005 para todas as categorias de painéis avaliadas. Entretanto, o painel MDF se destaca pelo grande crescimento da capacidade produtiva mundial num período relativamente reduzido de tempo quando comparado aos demais painéis de madeira.

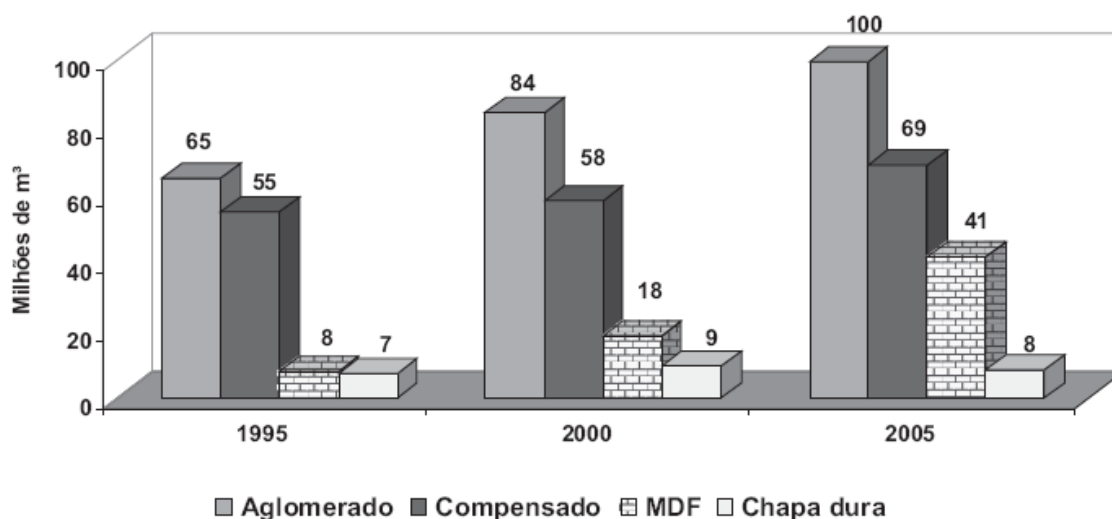


FIGURA 14 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE PAINÉIS DE MADEIRA.

FONTE: FAO (2005) apud MATTOS et al. (2008).

O estudo setorial do BNDES desenvolvido por MATTOS et al. (2008) avaliou o panorama do setor no período entre 1995 a 2005, os autores constataram que o consumo de MDF teve expansão bastante acentuada (18% ao ano), quando comparado ao de outros painéis. Esse movimento se confirmou na mudança das participações de cada painel, conforme descrito na TABELA 2, o MDF aumentou sua participação de 6% para 18% do total do consumo dos quatro tipos de painéis, enquanto o aglomerado/MDP e a chapa dura tiveram uma pequena retração, sendo o compensado o mais atingido pela mudança no padrão de consumo dos painéis.

TABELA 2 – CONSUMO MUNDIAL DE PAINÉIS DE MADEIRA EM MIL M³

	1995	PART. %	2005	PART. %	CRESC. A.A. (%)
Aglomerado/ MDP	64.550	48,4	100.335	45,8	4,5
MDF	7.637	5,7	40.434	18,5	18,1
Chapa	6.648	5,0	10.139	4,6	4,3
Compensado	54.557	40,9	67.973	31,1	2,2
Total	133.392	100,0	218.881	100,0	5,1

FONTE: FAO (2005) apud MATTOS et al (2008).

De acordo com Mattos et al. (2008) a produção brasileira de aglomerado, MDF, chapa de fibra e compensado, em 2005, foi de 7,7 milhões de m³, um aumento de 9,5% ao ano desde 1995. Esse mercado vem sofrendo mudanças, em função

dos seguintes fatores: busca de alternativas à madeira maciça; modernização tecnológica do parque fabril, que proporcionou a oferta de novos produtos (MDF, OSB) e a melhoria da qualidade (a evolução do aglomerado para MDP); redução dos juros e melhoria da renda, que deram forte impulso à construção civil e ao setor de móveis, ambos consumidores de painéis de madeira.

Na FIGURA 15 pode-se observar a distribuição das unidades industriais de painéis de madeira reconstituída presentes atualmente no território nacional, onde constata-se a concentração dos parques industriais nas regiões Sudeste e Sul do Brasil.

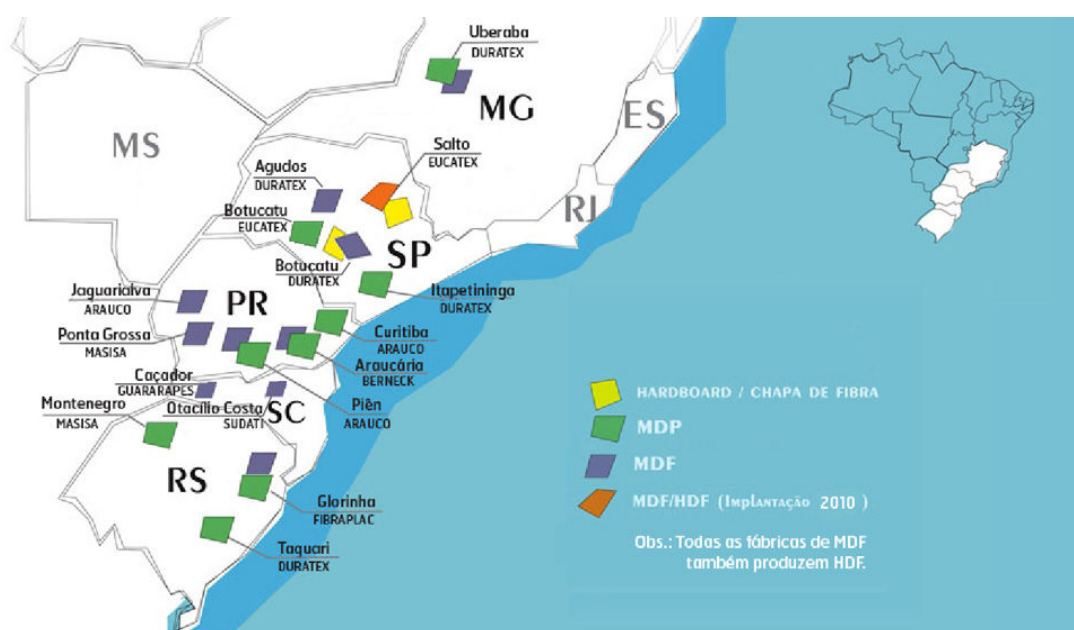
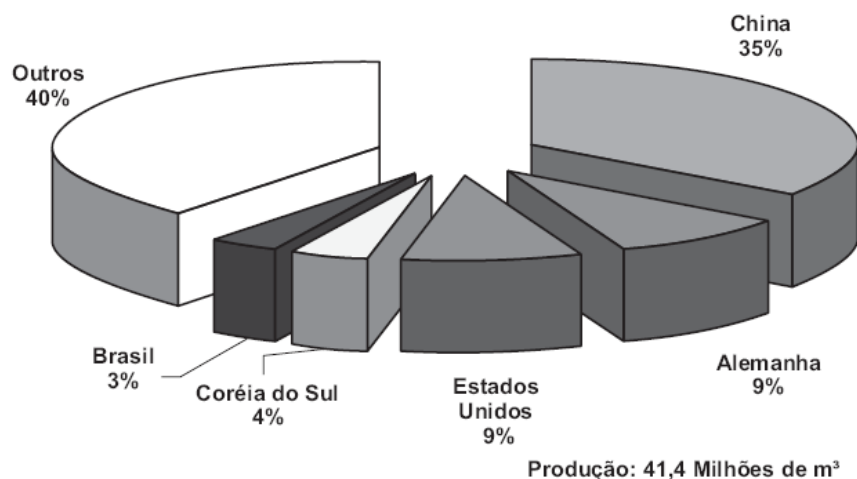


FIGURA 15 - DISTRIBUIÇÃO DAS PLANTAS INDUSTRIAIS DE PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA.

FONTE: ABIPA (2010).

O interesse mundial pelos painéis de fibras de média densidade - MDF teve início em meados da década de setenta quando a resina uréia-formaldeído começou a ser aplicada por um sistema inovador, sendo injetada através de uma tubulação e misturada às fibras refinadas em um processo de mistura tipo linha de sopro - *blowline* (Haylock, 1977; Hammock, 1982; Gran, 1982 apud Halvarsson et al., 2008). Na FIGURA 16 pode-se visualizar a produção mundial de MDF no ano de 2005, com ênfase aos países com maior produção deste painel.



Fonte: FAO.

FIGURA 16 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE PAINÉIS MDF, ANO 2005.

FONTE: FAO (2005) apud MATTOS et al. (2008).

O MDF cresce em utilização e vem ocupando mercado de madeira maciça e de outros painéis reconstituídos, sendo cada vez mais empregado na indústria moveleira e na construção civil. Até 1996 o Brasil importava todo o MDF de que necessitava. A produção em 2005 foi cerca de 1,66 milhões m³, com um consumo interno de 1,7 milhões de m³ e a exportação de 103 mil m³ (SBS, 2006).

É importante salientar que o crescimento brasileiro no consumo de MDF entre os anos de 1996 a 2000, uma vez que a produção de MDF no Brasil iniciou-se em 1997. Pois, antes do período mencionado o consumo brasileiro era pouco representativo, correspondente a pequenas quantidades importadas de países como a Argentina e o Chile.

Durante o ano de 1999, a produção de MDF no Brasil concentrava-se nas indústrias DURATEX em São Paulo e TAFISA no Paraná, que apresentaram, neste período, uma produção de 357.000m³. Neste mesmo ano iniciou a implantação de outras duas grandes empresas no Paraná, com previsão de funcionamento no segundo semestre de 2001, a PLACAS DO PARANÁ S.A. e a MASISA S.A., com capacidade para produzir 180.000 e 240.000 m³ respectivamente e com projeções de ofertas, para o período entre 2001 a 2003, de aproximadamente 860.000 m³ (SILVA, 2003).

De acordo com a ABIPA (2010) os investimentos previstos para o triênio 2007/2010 estão na ordem de US\$ 1,2 bilhões, sendo que a capacidade de produção de painéis de madeira reconstituída no Brasil em 2007 era de 6,0 milhões

m³ e a previsão para 2012 é de 10,3 milhões de metros cúbicos anuais. Em 2009, a produção brasileira da indústria de painéis chegou a alcançar um patamar de 5,2 milhões de metros cúbicos, em função da crise mundial.

2.6. Infravermelho Próximo – NIR (*Near Infrared*)

Espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy*) é um tipo de espectroscopia vibracional que utiliza um feixe de fótons na faixa de energia de $2,65 \times 7,96 \times 10^{-19}$ a 10^{-20} J, que corresponde à faixa de comprimento de onda de 750 a 2.500 nm (comprimento de onda: 13.300 a 4.000 cm^{-1}). Esta gama de energia é mais do que o necessário para promover o menor estado vibracional de apenas uma molécula (através de uma transição vibracional fundamental) e menor do que os valores necessários para a excitação de elétrons em moléculas (exceto para alguns raros compostos da terra). O principal objetivo desta técnica é a varredura de uma amostra, a fim de adquirir dados qualitativos e / ou quantitativos provenientes da interação de ondas eletromagnéticas no infravermelho próximo com seus componentes (PASQUINI, 2003).

A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas. Contudo, para absorver esta radiação, a molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional. Moléculas homo-nucleares como O₂, N₂ ou Cl₂ não sofrem variações efetivas no momento de dipolo; conseqüentemente, essas substâncias não absorvem na região do NIR (ARAÚJO, 2007).

De acordo com Araújo e Kawano (2001) a teoria de modos normais, utilizada pelos espectroscopistas para analisar espectros vibracionais, considera que, nas moléculas poliatômicas, a vibração dos átomos em determinadas frequências é composta de modos vibracionais de deformação angular, estiramento simétrico e assimétrico, e outros tipos de modos vibracionais que são considerados movimentos naturais de vibração das moléculas poliatômicas e que estes movimentos vibracionais seguem uma lei de força harmônica.

Dentre os modos vibracionais, os mais comuns são o alongamento simétrico e o assimétrico, a tesoura, o balanço, a torção e o abano de leque (BURNS & CIURCZAK, 2008 apud HEIN, 2008).

De acordo com Bokobza (1998), a vibração não harmônica das frequências está associada às vibrações normais, surgindo dessa forma frequências adicionais no espectro, os sobretons e as bandas de combinação.

Os sobretons são bandas com valores de frequência correspondentes a múltiplos inteiros daqueles das vibrações normais. As bandas de combinação são combinações lineares das frequências normais ou múltiplos inteiros destas (PASQUINI, 2003).

A radiação no infravermelho próximo absorvida por uma molécula, faz seus átomos vibrarem com maior amplitude, de maneira similar a um oscilador diatômico. O espectro NIR contém informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a ligação de hidrogênio. A luz pode interagir com a amostra por meio de reflexão, refração, absorção, espalhamento, difração e transmissão. A perda no sinal pode ocorrer por refletância difusa especular, espalhamento interno e uma completa absorção (SCAFI, 2001 apud CARNEIRO, 2008).

De acordo com Pasquini (2003) o infravermelho próximo é um método analítico considerado rápido, não destrutivo, não-invasivo, com alta penetração da radiação emitida, aplicável em processos on-line e de aplicação universal (qualquer molécula que contenha, principalmente, ligações C-H, N-H, S-H ou O-H) e que exige mínima preparação das amostras.

A técnica de infravermelho próximo associada a um conjunto de métodos quimiométricos, fornece calibrações robustas e os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Carneiro (2008) cita como desvantagens da espectroscopia no infravermelho próximo a sensibilidade relativamente baixa do método, restringindo sua aplicação a análises de constituintes em concentrações superiores a 0,1 %. Além disso, como determinações quantitativas somente são possíveis através de prévia correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos, a técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração.

2.6.1. Uso da quimiometria para interpretação do NIR

A aplicação de métodos quimiométricos tem se difundido nas mais diversas áreas da química e ciências afins. Os desenvolvimentos de novos instrumentais aplicados aos laboratórios de pesquisas passaram a fornecer uma grande quantidade de informações, o que criou a necessidade do desenvolvimento de uma ferramenta estatística sofisticada que pudesse ser aplicada à análise desses dados. Este grande número de informações e tal necessidade, aliados a uma facilidade crescente de acesso a microcomputadores, deu origem ao crescimento da quimiometria (Otto, 1999 apud Carneiro, 2008).

De acordo com Samistraro (2008) a complexidade de análise dos espectros no infravermelho próximo, em função da sobreposição das bandas e informações da amostra transportada pela radiação requer uma análise por técnicas especiais que utilizem toda a informação contida nos espectros, permitindo que mil ou mais comprimentos de onda sejam registrados em um único espectro e possam ser analisados. Essas técnicas são denominadas de técnicas multivariadas, onde há a relação de um conjunto de respostas, enquanto a calibração univariada relaciona uma única resposta (variável) com a propriedade de interesse.

Segundo Pasquini (2003) o *PCR* (*Principal Component Regression* – em português Regressão por Componentes Principais) e *PLS* (*Partial Least Squares* – em português Mínimos Quadrados Parciais) são técnicas multivariadas que podem ser utilizadas na calibração para espectroscopia no infravermelho próximo. A principal vantagem destas técnicas é evitar os problemas de co-linearidade permitindo trabalhar com um número de variáveis maior que o número de amostras. Uma comparação entre estas duas técnicas revelam resultados semelhantes em termos de desempenho da previsão, sem diferença significativa quando ambos utilizam um número otimizado de componentes principais. A técnica *PLS* geralmente produz bons modelos utilizando um número menor de componentes principais que o seu homólogo, *PCR*.

Entretanto, é importante saber que um conjunto de dados espectrais no infravermelho próximo normalmente sofre algum tipo de pré-tratamento antes de serem utilizados para fins qualitativos ou quantitativos. Estes pré-tratamentos dos dados são utilizados principalmente para superar os problemas associados com o

espalhamento de radiação por uma amostra sólida, que é medido pelo espectro de reflectância e outras linhas de base que afetam os fenômenos (PASQUINI, 2003).

Ferreira et al. (1999) afirmam que as medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias podem afetar a distribuição e uniformidade dos dados espectrais. Deste modo, há a necessidade de se realizar o pré-tratamento dos espectros.

Os principais pré-tratamentos matemáticos utilizados são descritos a seguir de acordo com Ferreira et al. (1999), Pasquini (2003), Carneiro (2008), Pantoja (2006):

- Alisamento (do termo em inglês, *Smoothing*), técnica que reduz o ruído espectral;
- Correção do Fator Multiplicativo do Sinal ou *MSC* (do termo em inglês, *Multiplicative Scatter Correction*): técnica que pode ser generalizada como uma correção de sinal multiplicativa. Originalmente foi desenvolvida para corrigir as variações devidas ao espalhamento da luz para as medidas de reflectância difusa do infravermelho próximo (NIR);
- Primeira e Segunda Derivada: com as operações de derivação dos espectros, as informações contidas nos diferentes comprimentos de onda são geralmente acentuadas. Deve-se ter cuidado com a qualidade dos espectros aos quais se deseja aplicar o cálculo das derivadas, uma vez que não só os sinais espectrais, como também os ruídos, tornam-se acentuados.

2.6.1.1. Calibração de modelos e Predição de variáveis por *PLS*

De acordo com Faria Junior (2008), inicialmente, as características de um método ou instrumento são investigadas e uma tentativa é realizada para encontrar um modelo que descreva o comportamento das medidas. Um modelo é uma relação do tipo $y = f(x)$ entre dois grupos de variáveis: frequentemente chama-se de y a variável dependente e de x a variável independente. O modelo é escolhido e seus parâmetros são determinados através de dados experimentais. Esta etapa constitui

a etapa denominada de calibração. Os parâmetros do modelo são denominados coeficientes de regressão.

A regressão PLS é um método de análise de fatores em que a matriz de espectros é decomposta em duas matrizes de variações: *loadings* (pesos) e *scores* (escores). Os espectros originais podem ser considerados como combinações lineares das variações dos espectros (pesos) onde os escores representam a contribuição de cada espectro original. No *PLS*, tanto a matriz das variáveis independentes *X*, como a das variáveis dependentes *Y* são combinações lineares obtidas via componentes principais (GELADI & KOWALSKI, 1986).

O número de componentes principais a ser utilizado é, geralmente, determinado pela validação cruzada (do termo inglês, *Cross Validation*). Caso muitos fatores sejam utilizados o modelo terá um bom ajuste para as amostras de calibração, ajustando também os ruídos presentes nos dados. O método da validação cruzada é usado para evitar um sobre ajuste dos dados de calibração. Uma maneira típica de fazer validação cruzada é isolando-se uma ou mais amostras do conjunto de dados de validação interna e então calibrar o modelo com os dados remanescentes (SANTOS, 2003 apud ARAUJO, 2007).

Diversos autores mencionam a existência de amostras anômalas, que são erros amostrais, chamados de *outliers*, e sobre a necessidade de eliminação dessas amostras para melhorar de forma significativa a calibração e predição do modelo (MARTENS & NAES, 1996; FERREIRA, 1999; PASQUINI, 2003; CARNEIRO, 2008, VIANA, 2008; HEIN, 2008, LOPES, 2008).

Para realizar a validação externa ou a eficiência de predição do modelo gerado através da calibração, um segundo lote de amostras é analisado. Para validar um modelo a partir de um lote externo, as amostras precisam ter as mesmas características que as utilizadas na fase de calibração. Assim como para o lote de calibração, as amostras da validação externa também são analisadas pelo método de referência e formam o lote de validação. A calibração é, então, usada para estimar o valor das propriedades do lote de validação a partir dos seus espectros de infravermelho próximo. Dessa forma, é, então, possível comparar os valores estimados com os valores determinados em laboratório (BURNS & CIURCZAK, 2008 apud HEIN, 2008).

De acordo com Carneiro (2008) a eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada pelo cálculo dos valores da raiz quadrada do erro médio quadrático (*RMSE* – do termo inglês, *Root Mean Square Error*), EQUAÇÃO 1.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{prev} - y_{real})^2}{n}}$$

Equação 1

, onde n = número de amostras;

O erro é calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida do erro na modelagem. SECV a partir das amostras da validação cruzada e SEP das amostras do conjunto de previsão. Outros critérios considerados para avaliar a habilidade de previsão de um modelo são o coeficiente de correlação (R^2) e a Relação de Desempenho do Desvio (RPD), obtida pela relação entre o desvio dos dados observados por análise convencional (Sdev) pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) é outro critério bastante usado. Fornece uma padronização do erro padrão da previsão e torna possível a comparação de diferentes propriedades (CARNEIRO, 2008; LOPES, 2008).

Para Schimleck et al. (2003a) calibrações com a relação de desempenho do desvio (RPD) superior a 2,5 são consideradas satisfatórias para a seleção de árvores em programas de melhoramento, embora valores de RPD iguais ou superiores a 1,5 sejam suficientes para leituras iniciais.

2.6.2. Uso do NIR no setor madeireiro

De modo geral, o desenvolvimento de pesquisas que avaliam as propriedades da madeira para determinada finalidade são as áreas em que a técnica de infravermelho próximo vem atuando de forma mais expressiva. Especificamente no setor de painéis de madeira são muito incipientes as investigações desenvolvidas, havendo um forte potencial que direciona essa nova linha de atuação

da tecnologia de produtos de madeira associada ao desenvolvimento tecnológico das empresas.

Tsuchikawa et al. (2000) avaliaram diferentes angulações de incidência para leitura de espectros do NIR na madeira e verificaram grande influência da umidade, rugosidade da superfície e direcionamento das fibras das amostras para utilização desta técnica, indicando a relevância de futuros estudos que correlacionem as propriedades da madeira com esta técnica promissora.

Minopoulou et al. (2003) constataram a viabilidade de utilização da espectroscopia do infravermelho próximo através do monitoramento on-line dos grupos $-NH_2$ nos diferentes estágios de síntese da resina uréia-formaldeído, onde as resinas produzidas em elevadas temperaturas e pH ácidos apresentaram elevados graus de condensação devido às várias reações de polimerização.

Dessipri et al. (2003) comprovaram a eficiência do uso do infravermelho próximo através do monitoramento on-line do processo produtivo da resina uréia-formaldeído em função da razão molar formaldeído:uréia, obtendo resultados satisfatórios através das leituras dos espectros da resina associada à técnica multivariada de análise dos componentes principais e interpretação dos espectros.

Schimleck et al. (2002a) avaliaram o uso do NIR para predição da densidade de *Pinus radiata* D. Don como método de avaliação para madeira maciça em programas de melhoramento genético. Os modelos gerados pelas propriedades determinadas pelos métodos tradicionais originaram correlações satisfatórias com coeficientes de determinação variando entre 0,68 a 0,94. Com a utilização do equipamento SilviScan-2 para determinação da densidade, as correlações foram mais promissoras ($R_2 = 0.83$). Hein et al. (2009a) também utilizaram a técnica de NIR para predição da densidade básica da madeira de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, encontrando coeficientes de determinação variando entre 0,74 e 0,86 e relação de desempenho do desvio (RPD) de 1,9 e 2,7, respectivamente.

Magalhães et al. (2006) obtiveram espectros de NIR para amostras da madeira de *Pinus taeda* e encontraram modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) apresentando boas correlações ($R_2 > 0,8$) entre os espectros de NIR e a densidade básica da madeira, indicando a viabilidade de emprego do método nos programas de melhoramento genético.

Em trabalho posterior, Schimleck et al. (2002b) utilizaram o método de calibração pela espectroscopia do NIR para predição da variação radial do módulo de elasticidade de *Eucalyptus delegatensis* R.T. Baker e *Pinus radiata* D. Don, encontrando fortes correlações entre as determinações convencionais e NIR.

Hein et al. (2009b) encontraram modelos de calibração para a resistência e a elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* com coeficientes de determinação de 0,78 e 0,75 respectivamente, sendo valores satisfatórios considerando a simplicidade e a rapidez na execução da análise pelo NIR.

Schimleck et al. (2003b) avaliaram cinquenta e quatro espécies florestais (59 amostras no total), com uma expressiva diversidade de propriedades químicas e físicas. Os espectros de infravermelho próximo se mostraram viáveis para calibração de modelos para a densidade, ângulo microfibrilar e módulo de elasticidade longitudinal. A técnica de NIR também obteve excelentes correlações através da predição de ângulo microfibrilar em espectros de amostras da face tangencial da madeira de *Pinus taeda* apresentando coeficiente de determinação de 0,81 e RPD de 2,23 (SCHIMLECK et al., 2007).

Rials et al. (2005), em estudo preliminar (com poucas amostras), avaliaram o uso do infravermelho próximo em conjunto com a regressão por (PLS) para predição das propriedades mecânicas de painéis MDF, comprovando a potencialidade do emprego desta técnica para predição do MOR, MOE e ligação interna dos painéis. Os resultados destacaram o valor potencial da espectroscopia do NIR para o monitoramento de processos e aplicações de controle de qualidade.

Kelley et al. (2004) obtiveram espectros da madeira sólida de *Pinus taeda*, na faixa 500 a 2400 nm, em diferentes localidades e empregaram a técnica multivariada (PLS) desenvolvendo modelos de predição para as propriedades químicas e mecânicas. Ao trabalharem com toda faixa espectral, os coeficientes de correlação para o MOE e MOR foram de 0,85 e 0,77, posteriormente definiram a faixa espectral entre 650 a 1150 nm, sendo que os novos modelos de calibração apresentaram resultados similares aos gerados utilizando toda a faixa espectral, indicando a possibilidade de medições de campo dessas propriedades usando espectrofotômetros de NIR portátil.

Em estudo posterior, Kelley et al. (2005) avaliaram a qualidade das fibras de *Pinus taeda* com idades de 5 – 35 refinadas sob diferentes pressões de vapor (2-18

bar). O efeito da idade e condições de processamento sobre as propriedades das fibras foi avaliado através de análises químicas convencionais e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Os resultados indicaram uma forte relação entre os padrões espectrais e pressão de refinação.

Andre et al. (2006) avaliaram a variação da capacidade tampão em painéis OSB através do uso do NIR on-line numa fábrica e conseguiram encontrar predições satisfatórias para determinação desta variável, com coeficiente de determinação de 0,97. No mesmo estudo indicaram também o uso de sensores em linha para previsão de outras propriedades (por exemplo, teor de umidade, o comprimento médio das fibras) em simultâneo com a capacidade tampão.

De acordo com Terdwongworakul et al. (2005) o infravermelho próximo tem se apresentado como um meio rápido para a determinação não destrutiva da composição química e rendimento final em polpa de *Eucalyptus camaldulensis* na Tailândia. Neste estudo, a análise *PLS* se mostrou eficiente para a previsão de pentosanas (SEP: 0,91%) e lignina (SEP: 0,52%).

Hein et al. (2009c) desenvolveram modelos de calibração para as principais propriedades físicas e mecânicas de painéis cimento-madeira produzidos com madeira de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, *Pinus taeda* e *Toona ciliata*. Os modelos de calibração gerados através da validação cruzada apresentaram coeficientes de determinação satisfatórios para o MOR, ligação interna e inchamento em espessura em 24 horas (0,80, 0,82 e 0,91, respectivamente).

3. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE RESINAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM EXTRATO DE TANINO VEGETAL

3.1. INTRODUÇÃO

As resinas sintéticas uréia-formaldeído e fenol-formaldeído são os principais adesivos utilizados para fabricação de painéis de madeira. Uma das vantagens da resina fenólica decorre da sua resistência à ação da umidade sendo dessa forma recomendado para a colagem de produtos que requerem alta resistência a umidade. A resina uréica, por sua vez, tem um custo mais baixo, porém apresenta baixa resistência à umidade, sendo mais indicada para uso interno (SELLERS et al., 1995).

Nos países em desenvolvimento, o custo das resinas sintéticas é muito elevado em relação ao custo total dos painéis. Isso se deve ao fato de toda matéria-prima utilizada para fabricação destas resinas terem origem em subprodutos derivados do petróleo. Assim, tornam-se necessárias novas pesquisas a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para a produção de resinas. Nesse esforço, estão em primeiro plano as resinas obtidas de fontes renováveis como os taninos (SELLERS, 2001).

Dessa forma o tanino apresenta-se como uma alternativa promissora para produção de resinas naturais e colagem de diferentes tipos de painéis de madeira, sendo obtido através de um processo simples de extração em essências florestais que possuem esse potencial.

O tanino é caracterizado como um composto polifenólico possuindo diferentes graus de condensação, onde na presença do formaldeído ocorre uma reação de polimerização, possibilitando dessa forma a cura da resina. Esse potencial de uso se restringe ao tanino condensável que pode ser obtido em maiores concentrações (20 – 40%) na casca de algumas espécies de coníferas (*Pinus* sp e *Picea* sp) e folhosas (*Schinopsis* sp, *Eucalyptus* sp, *Anadenanthera* sp, *Acacia* sp, *Quercus* sp, etc) permitindo desta forma seu uso industrial como resina.

O emprego comercial deste polifenol é amplamente difundido em países como o Chile, Nova Zelândia, África do Sul e Austrália, sendo que no Brasil ainda possui um uso limitado devido à elevada reatividade encontrada no tanino da casca de acácia negra, limitando dessa forma sua aplicação nos diferentes segmentos da

indústria madeireira.

No estado do Rio Grande do Sul existem duas empresas (Tanac S.A. e Seta S.A.) que extraem o tanino da casca de acácia negra, tendo como maior mercado consumidor a indústria de curtimento de couro e tratamento de água.

O aproveitamento dos taninos condensáveis in natura para produção de resinas para colagem de painéis de madeira tem suas restrições relacionadas em muitos casos à forma de extração, que promove a retirada de percentuais consideráveis de açúcares e gomas, aumentando a viscosidade e reduzindo a resistência a umidade dos painéis produzidos.

Uma alternativa viável para a minimização deste problema seria a modificação química do tanino através de sulfitação ácida, reduzindo sua viscosidade, ou mesmo a separação da fração que contém açúcares e gomas, que aumentam a absorção de umidade.

Recentemente, pesquisas têm direcionado o uso do tanino como elemento modificador em resinas sintéticas (uréia-formaldeído e fenol-formaldeído) em busca de painéis de madeira com propriedades similares aos produzidos com as resinas convencionais (TOSTES, 2003, GRIGSBY & WARNES, 2004, FERREIRA, 2004, VÁSQUEZ et al., 2005, CARNEIRO, 2006; SOUZA, 2006; TEODORO, 2008; GONÇALVES et al., 2008).

As resinas utilizadas para colagem de madeira sólida e produtos à base de madeira são avaliadas de acordo com suas propriedades físicas (teor de sólidos, viscosidade e densidade) e químicas (pH e tempo de formação de gel). As características das resinas irão direcionar seu emprego final na fabricação dos mais diversos tipos de produtos (MDP, MDF, Compensados, LVL . . .). Desta forma, é de fundamental importância o conhecimento dos parâmetros de qualidade das resinas para efetuar-se uma colagem satisfatória da madeira.

3.1.1. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo geral avaliar as propriedades das resinas melamina-uréia-formaldeído, uréia-formaldeído, resina tanino-formaldeído e resina uréia-formaldeído modificada com tanino vegetal da casca de acácia-negra e analisar o seu potencial como adesivo na produção de painéis de fibras de média densidade (MDF).

3.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elevar o pH da resina natural à base de tanino da casca de acácia negra através da adição de hidróxido de sódio;
- Modificar a resina uréia-formaldeído através da adição de tanino da casca de acácia negra nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40%;
- Determinar as seguintes propriedades físicas e químicas das resinas avaliadas: teor de sólidos, viscosidade, densidade, tempo de formação de gel e pH;
- Avaliar o efeito da modificação da resina uréia-formaldeído com adição de tanino através das propriedades determinadas;

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Materiais

As resinas convencionais uréia-formaldeído (Cascamite MDF 8081) e melamina-uréia-formaldeído (Cascomel M-08-ME) foram fornecidas pela empresa Hexion Química Ind. e Com. Ltda., localizada na cidade de Curitiba – PR.

O tanino da casca de acácia negra (Phenotan AP) utilizado nesta pesquisa foi processado e disponibilizado na forma de pó pela empresa Tanac S.A., localizada no município de Montenegro – RS.

3.2.2. Modificação da Resina Uréia-Formaldeído

Para produção da solução de tanino, foi necessário dissolver o tanino em pó em água destilada a 60°C de temperatura, na proporção de 45% de sólidos. A solução foi homogeneizada com auxílio de um misturador, evitando-se a formação de grumos. A resina tanino-formaldeído foi obtida através da adição de formaldeído à solução de tanino. Entretanto, para a modificação da resina uréia-formaldeído utilizou-se a solução de tanino sem a adição de formaldeído.

A fim de avaliar a melhor forma de modificação da resina uréia-formaldeído foi adicionado uma solução de tanino nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40% em relação ao peso total da resina uréia-formaldeído líquida.

Tornou-se necessário a elevação do pH da solução de tanino para não haver a possibilidade de pré cura da resina uréia-formaldeído devido ao pH de caráter ácido do tanino, o que poderia vir a prejudicar o processo de manufatura dos painéis MDF reduzindo assim suas propriedades físico-mecânicas.

A elevação do pH foi realizada através da adição de micropérolas de hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 0,8% sobre o peso líquido da solução de tanino. Posteriormente, foram realizadas as misturas do tanino à resina uréia-formaldeído.

O delineamento experimental utilizado para a avaliação da modificação da resina uréia-formaldeído com a solução de tanino está esquematizado na TABELA 3.

TABELA 3 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DA RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO COM TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA

Tratamento	Resina	Elevação do pH	NR*
T1	Melamina-Uréia-Formaldeído (MUF)	-	3
T2	Uréia-formaldeído (UF)	-	3
T3	90% - UF + 10% - Tanino	0,8% de NaOH	3
T4	80% - UF + 20% - Tanino	0,8% de NaOH	3
T5	70% - UF + 30% - Tanino	0,8% de NaOH	3
T6	60% - UF + 40% - Tanino	0,8% de NaOH	3
T7	Tanino-Formaldeído (TF)	0,8% de NaOH	3

*NR = Número de Repetições.

FONTE: A AUTORA (2009).

3.2.3. Determinação das Propriedades das Resinas

Foram determinadas as propriedades das resinas uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído, tanino-formaldeído e das resinas uréia-formaldeído modificadas com tanino de acácia negra. As modificações da resina foram feitas pela substituição de parte da resina uréia-formaldeído pela solução de tanino a 45% nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40%. Para cada resina foram determinadas as seguintes propriedades: teor de sólidos, viscosidade, densidade, tempo de formação de gel e pH. As análises foram realizadas em triplicata.

3.2.3.1. Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos foi determinado da seguinte maneira: após a homogeneização da resina, pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra, determinando-se o peso úmido. Após a secagem em estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 5 horas, foi determinado o peso seco.

A determinação do teor de sólidos foi de acordo com a EQUAÇÃO 2:

$$TS = \frac{PS}{PU} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

, sendo:

- TS = teor de sólidos (%);
- PS = peso seco da resina (g);
- PU = peso úmido da resina (g).

3.2.3.2. Determinação da viscosidade

A viscosidade foi determinada com o uso do viscosímetro rotativo analógico tipo Brookfield (FIGURA 17) a 25°C de temperatura. Para isso, pesou-se aproximadamente 250 g de resina em um becker, onde foi utilizado o *spindle* (rotor) número 3 do equipamento, nas velocidades 2, 4 e 10. Retirou-se uma média dos três valores observados na escala do equipamento e posterior conversão em mPa.s, com auxílio da TABELA 4, apresentada a seguir.



FIGURA 17 – VISCOSÍMETRO ANALÓGICO TIPO BROOKFIELD UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE EM mPa.s DAS RESINAS.

FONTE: A AUTORA (2009).

TABELA 4 - VARIAÇÃO DAS CONSTANTES VELOCIDADE *VERSUS* FATOR DE CONVERSÃO, UTILIZADAS PARA O CÁLCULO DA VISCOSIDADE DO APARELHO DE BROOKFIELD PARA O *SPINDLE* 3

Velocidade (mm/s)	<i>SPINDLE</i> 3 (Fator De Conversão)	Viscosidade (mPa.s)
2	500	Valor da escala x 500
4	250	Valor da escala x 250
10	100	Valor da escala x 100

FONTE: A AUTORA (2009).

3.2.3.3. Determinação da densidade

A densidade foi determinada pesando-se aproximadamente 12,0 g de resina líquida em um recipiente de volume conhecido. Através da relação entre o peso da resina e volume do recipiente determinou-se a densidade.

A determinação da densidade foi obtida de acordo com a EQUAÇÃO 3:

$$\rho = \frac{Pr}{V} \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

, sendo:

- ρ = densidade (g/cm³);
- Pr = peso de resina líquida (g);
- V = volume do recipiente (g).

3.2.3.4. Determinação do tempo de formação de gel

Uma quantidade de 10 g de resina foi colocada em tubo de ensaio (FIGURA 18). Para a determinação do tempo de formação de gel das resinas melamina-uréia-formaldeído, uréia-formaldeído e suas modificações foi utilizado como catalisador uma solução de sulfato de amônio a 24% na razão de 2% sobre o peso total de sólidos da resina. No caso da resina tanino-formaldeído a 45% de sólidos foi utilizado como catalisador uma solução de formaldeído a 37% na proporção de 8% sobre o peso de sólidos da resina. A mistura foi homogeneizada através de uma haste de arame com a ponta em forma de gancho e levado à banho de óleo à temperatura de 120°C até o ponto de endurecimento. O tempo necessário para que a mistura atingisse a fase gel expressa o tempo de formação de gel.

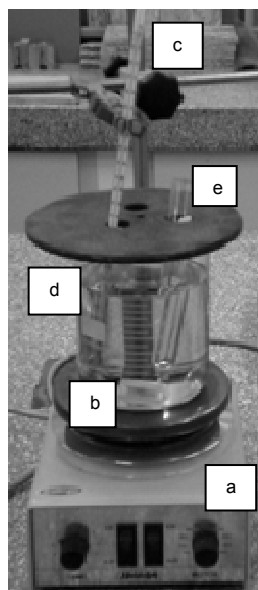


FIGURA 18 - APARATO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL:
 (a) PLACA AQUECEDORA COM AGITAÇÃO; (b) CÁPSULA MAGNÉTICA; (c) TERMÔMETRO ANALÓGICO; (d) BECKER COM ÓLEO DE SOJA; (e) TUBO DE ENSAIO.

FONTE: A AUTORA (2009).

3.2.3.5. Determinação do valor pH

O pH das resinas foi determinado através do uso do pH-metro (FIGURA 19) digital de bancada à temperatura de 25°C. O valor pH foi registrado após quatro minutos de contato do eletrodo com a resina.

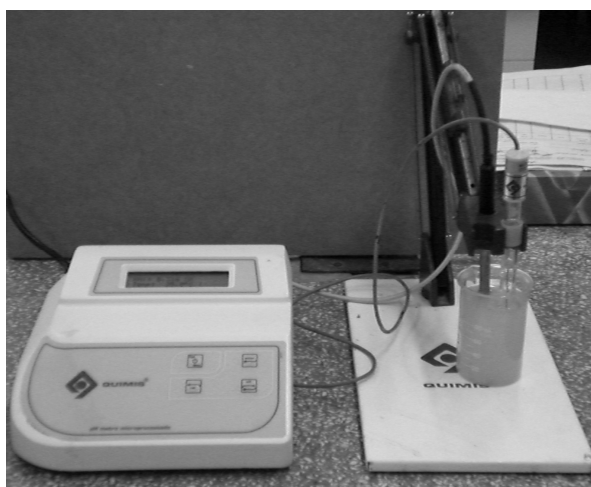


FIGURA 19 - PH METRO DIGITAL MICROPROCESSADO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO PH DAS AMOSTRAS DE RESINA.

FONTE: A AUTORA (2009).

3.2.4. Análise Estatística

O experimento se caracterizou como um delineamento inteiramente casualizado com três repetições, onde foram avaliadas as resinas convencionais e as modificações da resina uréia-formaldeído com tanino da casca de acácia negra em diferentes proporções perfazendo um total de 7 tratamentos e 21 amostras.

Para analisar a normalidade dos dados aplicou-se o teste Kolmogorov-Smirnov e para verificação da homogeneidade das variâncias aplicou-se o teste de Hartley.

Após a obtenção das propriedades das resinas, os dados referentes a cada tratamento avaliado foram submetidos à análise de variância.

Havendo rejeição da hipótese de nulidade pelo teste F, aplicou-se o teste Tukey ao nível de 5% de significância para comparação entre os valores médios dos tratamentos.

O programa estatístico utilizado para o processamento das variáveis foi o *Statgraphics Centurion* versão XV.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1. Determinação das propriedades das resinas

Os resultados das propriedades físicas e químicas das resinas convencionais e modificadas com tanino da casca de acácia negra estão apresentadas na forma de TABELAS nos subitens seguintes.

Nesta etapa do estudo foram consideradas como resinas convencionais, a uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído e tanino-formaldeído, pois são freqüentemente utilizadas em indústrias para produção de painéis de madeira reconstituída.

3.3.1.1. Teor de sólidos

Os resultados médios para o teor de sólidos das resinas uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído, tanino-formaldeído e uréia-formaldeído modificada com tanino de acácia negra são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 - VALORES MÉDIOS DO TEOR DE SÓLIDOS (TS%) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA COM TANINO

Tratamento	TS (%)	CV (%)
UF	66,78 ^e	1,04
MUF	67,22 ^e	0,28
Tanino-Formaldeído	45,58 ^a	0,99
90% UF + 10% Tanino	63,13 ^d	1,29
80% UF + 20% Tanino	61,13 ^c	0,37
70% UF + 30% Tanino	59,41 ^c	1,67
60% UF + 40% Tanino	57,24 ^b	1,82

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Através da análise da TABELA 5 pode-se observar um decréscimo no teor de sólidos das resinas modificadas devido ao baixo teor de sólidos da resina à base de tanino de acácia negra. Conforme foi aumentada a proporção de tanino houve um decréscimo gradual no teor de sólidos das resinas modificadas o que poderá

influenciar de maneira complexa as propriedades reológicas das resinas modificadas, tais como a viscosidade.

Comportamento similar foi observado por Ferreira (2004) avaliando a mistura do tanino de *Pinus oocarpa* à resina uréia-formaldeído em proporções de substituição entre 10% e 20%, para produção de compensados, verificando uma redução do teor de sólidos da resina convencional de 61,06% para 58,99% e 56,60%, respectivamente.

Em estudo desenvolvido por Gonçalves et al. (2008) também foi constatado o decréscimo no teor de sólidos após a adição de diferentes proporções de tanino de acácia negra (10%, 15% e 30%) à resina uréia-formaldeído para produção de aglomerados; os valores médios foram de 63,90 (resina convencional), 62,88, 60,86 e 58,16%, respectivamente.

3.3.1.2. Viscosidade

Através da TABELA 6 pode-se observar os resultados encontrados para viscosidade (mPa.s) das resinas uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído, tanino-formaldeído e uréia-formaldeído modificada com tanino de acácia negra.

TABELA 6 - VALORES MÉDIOS DA VISCOSIDADE (VISC) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA DE TANINO

Tratamento	Visc (mPa.s)	CV (%)
UF	436 ^b	7,36
MUF	220 ^a	15,75
Tanino-Formaldeído	660 ^c	8,02
90% UF + 10% Tanino	576 ^{bc}	13,02
80% UF + 20% Tanino	550 ^{bc}	9,09
70% UF + 30% Tanino	726 ^c	15,16
60% UF + 40% Tanino	943 ^d	6,39

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios de viscosidade das resinas demonstram diferenças estatísticas significativas (ANOVA – apêndice – TABELA 36). A adição de tanino à resina uréia-formaldeído nas proporções de substituição entre 30% e 40% ocasionou

um aumento na viscosidade comparado às resinas convencionais (UF e MUF), o que pode vir a dificultar o processo de aplicação destas resinas. Esse comportamento pode ser atribuído à ocorrência de competitividade entre os sítios reativos do tanino e das monometiloluréias da resina sintética pelas moléculas de formaldeído livre.

Entretanto, nos tratamentos com modificação da resina uréia-formaldeído em proporções entre 10% e 20% o comportamento deste parâmetro foi similar ao da resina uréia-formaldeído sem modificação e tanino-formaldeído. A manutenção da viscosidade pode ser atribuída à baixa proporção de tanino e pela efetiva manutenção do pH do tanino equivalente ao da resina uréia-formaldeído.

Lelis & Gonçalves (1999) estudando tanino de acácia negra como elemento modificador da resina uréia-formaldeído, encontraram resultados diferentes, pois a adição do extrato tânico reduziu os valores de viscosidade das substituições à 10%, 15% e 30%.

Carneiro et al. (2009) avaliaram as propriedades da resina uréia-formaldeído modificada com tanino de angico-vermelho e encontraram decréscimo da viscosidade na proporção de mistura 12,5% de tanino, entretanto nas proporções entre 25% e 37,5% a viscosidade permaneceu estatisticamente igual à resina uréia-formaldeído sem modificação.

As diferenças entre os resultados observados nesta pesquisa e nas literaturas consultadas se devem a constituição química do tanino, que é extremamente variável, mesmo sendo consideradas somente espécies de folhosas, além do efeito atribuído a processos de modificação da estrutura química inicial da molécula de tanino. Outros fatores como pH (do tanino) e razão molar da resina convencional, também são de fundamental importância para compreensão do comportamento apresentado nas investigações discutidas.

3.3.1.3. Densidade

Os resultados médios da densidade (g/cm^3) das resinas uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído, tanino-formaldeído e uréia-formaldeído modificada com tanino de acácia negra são apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 - VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE (DENS) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA DE TANINO

Tratamento	Dens (g/cm ³)	CV (%)
UF	1,25 ^{bc}	0,461
MUF	1,28 ^d	0,451
Tanino-Formaldeído	1,20 ^a	0,939
90% UF + 10% Tanino	1,23 ^b	0,466
80% UF + 20% Tanino	1,24 ^{bc}	1,203
70% UF + 30% Tanino	1,26 ^{cd}	0,466
60% UF + 40% Tanino	1,24 ^{bc}	1,273

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

A densidade está diretamente relacionada à quantidade de sólidos que a resina possui e número de monômeros reativos que estão na solução. Houve diferença estatisticamente significativa entre os valores médios observados para a densidade das resinas avaliadas (ANOVA – apêndice – TABELA 37), onde pode-se associar à menor densidade da resina tanino-formaldeído ao baixo teor de sólidos encontrado, quando comparado às resinas convencionais e suas modificações.

Entretanto, a modificação da resina convencional na proporção com 30% de tanino apresentou o maior valor para densidade observado, levando-se em consideração o comportamento das resinas modificadas, existindo também similaridade estatística entre as resinas convencionais (UF e MUF).

Em relação aos tratamentos avaliados com as demais proporções de modificação (10%, 20% e 40%) pode-se observar uma similaridade estatística apenas com a resina convencional uréia-formaldeído.

3.3.1.4. Tempo de formação de gel

A TABELA 8 apresenta os resultados médios do tempo de formação de gel (minutos) das resinas uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído, tanino-formaldeído e uréia-formaldeído modificada com tanino de acácia negra.

TABELA 8 - VALORES MÉDIOS DO TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL (TFG) E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA COM TANINO

Tratamento	TFG (min)	CV (%)
UF	1,41 ^b	1,23
MUF	2,34 ^c	2,19
Tanino-Formaldeído	1,04 ^a	0,96
90% UF + 10% Tanino	3,40 ^d	2,66
80% UF + 20% Tanino	5,18 ^e	1,47
70% UF + 30% Tanino	3,43 ^d	0,89
60% UF + 40% Tanino	2,40 ^c	0,48

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Em relação ao tempo de formação de gel, houve uma redução estatisticamente significativa (ANOVA – apêndice – TABELA 35) dos valores médios à medida que se adicionou extrato de tanino nas proporções de 20% a 40% à resina uréia-formaldeído. A reatividade da resina modificada com 40% de tanino apresentou o mesmo comportamento observado para resina melamina-uréia-formaldeído.

De acordo com Pizzi (1983) este comportamento pode ser justificado pelo um processo de copolimerização dos poliflavonóides do tanino com os monômeros (monometiloluréia), havendo um bloqueio do grupo metilol deste monômero reduzindo a reatividade da resina modificada.

A tendência de redução no tempo de formação de gel e aumento da reatividade das resinas modificadas, em proporções a partir de 20%, observados nesta pesquisa está de acordo com os encontrados por Lelis & Gonçalves (1999) e Tostes (2003), em resinas uréia-formaldeído modificadas com extratos de taninos de acácia negra e eucalipto, respectivamente, onde os tempos de formação de gel observados foram diminuindo com a adição dos extratos tânicos.

Entretanto se diferem dos resultados observados por Gonçalves (2000), Gonçalves et al. (2008) estudando taninos de *Mimosa caesalpiniaefolia* e acácia negra, respectivamente.

Lelis & Gonçalves (1999) avaliando o comportamento da resina uréia-formaldeído com alta emissão de formaldeído (elevada razão molar 2:1), observaram uma elevação do tempo de formação de gel conforme se modificou a resina sintética

com diferentes proporções de tanino; comportamento oposto foi notado para resina uréia-formaldeído modificada com baixa emissão de formaldeído (razão molar 1,5:1) apresentando elevada reatividade comparada à resina sintética pura.

O tempo de formação de gel é extremamente dependente do pH, sendo que a reação de polimerização do tanino com o formaldeído ocorre necessariamente em uma faixa de pH ácida (abaixo de 3) o que é possibilitado através da adição do catalisador (paraformaldeído ou formaldeído) à resina.

Estudos com extratos tânico da casca de *Pinus halepensis* mostraram que os maiores valores de tempo de formação de gel foram encontrados em pH 4 - 4,5 (TISLER et al., 1983). Os autores mostraram também que os extratos em pH menores (abaixo de 3) ou mais alcalinos (acima de 7) apresentaram menores tempos de formação de gel. Fernandes (2002) encontrou tempo de formação de gel em extratos de tanino da casca de acácia negra de 11,29 minutos, o que mostra a diferença na reatividade dos diferentes extratos tânico em função principalmente da variação do valor de pH.

Pizzi & Stephanou (1994) analisando extratos tânico não-modificados de mimosa, quebracho, pinus e pecan encontraram o pico de reatividade em pHs de 8,3, 9,5, 5,7 e 4,8, respectivamente. Os autores utilizaram como padrão de reatividade o tanino de mimosa modificado quimicamente, que ocorre em pH de 7,7. Dessa maneira, os autores avaliaram as propriedades dos extratos não-modificados reduzindo o tempo de formação de gel (aumento da reatividade) e reduzindo a viscosidade apenas pelo ajuste do pH para valores mais próximos ao da mimosa modificada, não havendo necessidade de modificação química dos extratos.

3.3.1.5. pH

A TABELA 9 apresenta os resultados médios de pH das resinas uréia-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído, tanino-formaldeído e uréia-formaldeído modificada com tanino de acácia negra.

TABELA 9 - VALORES MÉDIOS DO VALOR PH E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (CV%) DAS RESINAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), TANINO-FORMALDEÍDO E URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADA COM TANINO

Tratamento	pH	CV (%)
UF	8,20 ^b	0,19
MUF	8,11 ^a	0,14
Tanino-Formaldeído	8,26 ^b	0,60
90% UF + 10% Tanino	8,47 ^c	0,35
80% UF + 20% Tanino	8,49 ^c	0,07
70% UF + 30% Tanino	8,48 ^c	0,12
60% UF + 40% Tanino	8,49 ^c	0,07

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Através da análise da TABELA 9 pode-se constatar que a adição de 0,8% de hidróxido de sódio à solução de tanino tornou o pH estatisticamente igual ao da resina uréia-formaldeído, porém, ao efetuar-se a mistura das resinas houve uma diferença estatisticamente significativa, ocorrendo a elevação dos valores médios de pH (ANOVA – apêndice – TABELA 33). Este fato pode ser explicado devido a reações químicas que ocorreram no processo de mistura das resinas, podendo parte do formaldeído livre da resina convencional uréia-formaldeído ter reagido com o tanino, prejudicando a capacidade tampão das resinas modificadas.

A resina melamina-uréia-formaldeído foi utilizada como parâmetro de comparação entre as propriedades obtidas para as resinas uréia-formaldeído modificadas com diferentes proporções de tanino, destacando-se de todos os tratamentos com o menor valor pH, característica desta resina segundo o boletim técnico da empresa Hexion (2009).

Pichelin et al. (2006) constataram que a resina obtida do tanino de acácia negra reduziu a reatividade consideravelmente em pH básico utilizando hexamina como catalisador, influenciando diretamente no aumento do tempo de formação de gel da mesma.

Entretanto, Pizzi & Stephanou (1994) e Falqueto (2008) encontraram comportamento diferenciado ao tanino comercial de acácia negra quando submetido a valores de pH acima de 6 havendo um aumento considerável na reatividade da resina.

A elevação do pH do tanino pode influenciar positivamente ou

negativamente na reatividade da resina dependendo do processo de modificação química empregado e da natureza química do polifenol (tanino).

3.4. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas e nos resultados avaliados nesta tese é possível apresentar as seguintes conclusões:

- ❖ Pode-se constatar uma redução significativa e progressiva no teor de sólidos da resina uréia-formaldeído modificada com proporções de tanino da casca de acácia negra variando entre 10% a 40%, fato justificado pelo reduzido teor de sólidos da solução de tanino;
- ❖ O comportamento das resinas convencionais (UF) modificadas, em relação à viscosidade, apresentou forte influencia da proporção de tanino adicionado, principalmente nas proporções que variaram entre 20% a 40%. Havendo, desta forma, um aumento considerável dos valores médios observados, acontecimento atribuído ao aumento da reatividade destas resinas;
- ❖ De modo geral, para a variável densidade foram observadas diferenças significativas entre os resultados das resinas convencionais e modificadas. Entretanto, dentro de uma faixa considerada satisfatória para resinas termofixas disponibilizadas na forma de solução para colagem de painéis de madeira;
- ❖ Considerando apenas as resinas modificadas, o tempo de formação de gel foi reduzido consideravelmente com a substituição em 40% de tanino em relação à resina convencional UF, confirmando o aumento da reatividade da resina modificada com elevadas proporções de tanino;
- ❖ As resinas analisadas apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os valores médios de pH encontrados, no entanto, a substituição de tanino com pH elevado à resina uréia-formaldeído manteve o caráter levemente básico da resina convencional (UF);
- ❖ De acordo com as propriedades observadas para as resinas avaliadas, verifica-se o potencial de utilização da resina uréia-formaldeído modificada

com as proporções de substituição entre 10%, 20% e 30% de tanino, para produção de painéis de fibras de madeira de média densidade (MDF);

4. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA DENSIDADE (MDF) PRODUZIDOS COM RESINAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM TANINO DE ACÁCIA NEGRA

4.1. INTRODUÇÃO

Os painéis de madeira reconstituída tais como aglomerados e painéis de fibras são produzidos tradicionalmente através da desintegração mecânica de cavacos de madeira e posterior colagem das partículas / fibras com resinas sintéticas através de um processo com temperatura e pressão elevadas para consolidação do painel.

As resinas utilizadas pelas indústrias que fabricam painéis de madeira são em sua maioria sintéticas devido a suas características que promovem uma manipulação simplificada e de fácil obtenção, além de propriedades desejáveis para cada emprego.

A grande maioria dos painéis de madeira produzida no mundo é à base da resina uréia-formaldeído. Contudo, devido à problemática da emissão de formaldeído pelos painéis, restrições vêm sendo impostas à utilização destas resinas em produtos de madeira para uso interno, principalmente na Europa, Estados Unidos e Canadá

Outra característica da resina uréia-formaldeído, segundo Samlaic (1983), é sua perda de resistência quando submetida à ação da umidade por tempo relativamente curto. Dessa forma, exposições repetidas à ambientes com alto teor de umidade, temperaturas ambiente iguais ou superiores a 65°C podem provocar um desempenho indesejado das peças.

A utilização do tanino como elemento modificador da resina sintética uréia-formaldeído torna-se interessante do ponto de vista econômico e ambiental, pois o tanino é um polifenol obtido da casca e cerne de essências florestais, sendo uma fonte de matéria-prima renovável e de simples obtenção. Também pode ser interessante seu uso como sequestrante de formaldeído livre de resinas convencionais, além da possibilidade de melhorar algumas propriedades dos painéis de madeira reconstituída.

De acordo com Dix et al. (1998) é possível fabricar MDF com tanino da casca de *Picea abies*, nesta investigação os autores utilizaram os taninos extraídos no laboratório em mistura com tanino industrial de quebracho, sendo que os painéis apresentaram propriedades suficientes para serem utilizados em ambiente úmido. Long (1991) também avaliando o tanino da madeira de quebracho, encontrou resultados que mostraram um desempenho satisfatório da resina para produção de MDF e compensados.

No Brasil, ainda é incipiente o desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao uso do tanino de acácia negra para produção de painéis de fibras de média densidade. Entretanto, outros estudos direcionam o emprego desta substância para produção de painéis de madeira compensada e aglomerada com propriedades satisfatórias para uso externo e interno (LARA PALMA, 1986; HILLIG et al., 2002; FERNANDES et al., 2003; MELO et al., 2010).

4.1.1. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo geral avaliar a viabilidade técnica de utilização da resina convencional uréia-formaldeído modificada com diferentes proporções de tanino da casca de acácia negra para produção de painéis MDF.

4.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o teor de extrativos e pH das fibras da madeira de *Pinus taeda* com a finalidade de avaliar sua influência no processo de manufatura dos painéis MDF;
- Avaliar o comportamento de resinas convencionais e modificadas com diferentes proporções de tanino da casca de acácia negra para a produção de painéis de fibras de média densidade (MDF);
- Avaliar o efeito da adição de diferentes resinas e proporções de emulsão de parafina (1% e 2%) sobre as propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDF;
- Selecionar os tratamentos que apresentaram o melhor desempenho nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis produzidos.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Coleta e Secagem das Fibras

As fibras de *Pinus taeda* foram coletadas na empresa Tafisa S.A., localizada no município de Piên – PR. Os cavacos de pinus foram desfibrados, sob tratamento com vapor saturado à pressão entre 7,5 a 8,5 Bar (0,75 e 0,85 MPa), temperatura de 178°C, tempo de retenção de 2,5 a 5 minutos, em um refinador industrial Andritz, modelo 1CP 50/54, pelo processo *Asplund*. Após a adição de 1% de emulsão de parafina (sobre o peso seco das fibras) e antes do processo de incorporação da resina às fibras foram amostradas aleatoriamente no depósito da empresa, FIGURA 20 a.

Posteriormente a coleta, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos com capacidade de 50 litros (FIGURA 20 b) e encaminhadas ao Laboratório de Painéis de Madeira – DETF – CIFLOMA – UFPR.



FIGURA 20 - (a) DEPÓSITO ONDE FORAM COLETADAS AS FIBRAS DE PINUS PARA O DESENVOLVIMENTO DESTE EXPERIMENTO; (b) ARMAZENAMENTO E TRANSPORTE DAS FIBRAS.

FONTE: A AUTORA (2009).

As fibras obtidas foram consideradas, através de uma análise macroscópica, como de baixa qualidade devido à grande quantidade de feixes de fibras, resíduos de MDF, restos de cascas e cavacos. No laboratório, as amostras foram classificadas para retirada do excesso de resíduos de maiores dimensões (fragmentos de cascas, cavacos e MDF). Contudo, deve-se ressaltar que a fibra utilizada no processo industrial passa por um duto onde é formado um ciclone de ar

(*blowline*) que serve tanto para movimentação das fibras quanto para classificação, direcionando o material de menor peso e melhor qualidade para o processo de incorporação dos aditivos e secagem para posterior formação do colchão de fibras.

Para o processo de pré-secagem, as fibras foram dispostas em lonas plásticas eliminando-se a umidade inicial (FIGURA 21 a). Após atingirem o teor de umidade próximo a 35% foram transferidas para bandejas, produzidas com armação de madeira e telas plásticas, e encaminhadas a estufas com circulação forçada de ar, a uma temperatura de 65°C, (FIGURA 21 b) até para atingirem 3% de umidade, necessário ao processo de produção dos painéis MDF.



FIGURA 21 - (a) PRÉ-SECAGEM DAS FIBRAS; (b) SECAGEM ARTIFICIAL EM ESTUFA MICRO PROCESSADA COM CIRCULAÇÃO FORÇADA DE AR

FONTE: A AUTORA (2009).

O controle do teor de umidade foi realizado através de um medidor de umidade por infravermelho (FIGURA 22) e também através do método gravimétrico em estufa de laboratório, como contraprova.



FIGURA 22 - MEDIDOR DE UMIDADE POR INFRAVERMELHO.

FONTE: A AUTORA (2009).

4.2.2. Resinas

As resinas sintéticas convencionais uréia-formaldeído – UF e melamina-uréia-formaldeído – MUF foram fornecidas pela empresa Hexion Química Ind. e Com. Ltda., localizada na cidade de Curitiba – PR. As propriedades das resinas convencionais são apresentadas na TABELA 10.

TABELA 10 - PROPRIEDADES DAS RESINAS SINTÉTICAS CONVENCIONAIS UTILIZADAS NESTE EXPERIMENTO

Resina	TS (%)	Visc (mPa.s)	TFG (min)	pH	Dens. (g/cm ³)
UF	66,78	436,67	1,41	8,20	1,25
MUF	67,22	220,00	2,34	8,11	1,28

FONTE: A AUTORA (2009).

A resina à base de tanino da casca de acácia negra (Phenotan AP) utilizada nesta pesquisa foi fornecida pela empresa Tanac S.A., localizada no município de Montenegro – RS. As propriedades das resinas uréia-formaldeído modificadas com uma solução de tanino à 45% e a resina tanino-formaldeído são apresentadas na TABELA 11.

TABELA 11 - PROPRIEDADES DAS RESINAS URÉIA-FORMALDEÍDO MODIFICADAS E TANINO-FORMALDEÍDO UTILIZADAS NESTE EXPERIMENTO

Resina	TS (%)	Visc (mPa.s)	TFG (min)	pH	Dens (g/cm ³)
90% UF + 10% Tanino	63,13	576,67	3,40	8,47	1,23
80% UF + 20% Tanino	61,13	550,00	5,18	8,49	1,24
70% UF + 30% Tanino	59,41	726,67	3,43	8,48	1,27
60% UF + 40% Tanino	57,24	943,33	2,40	8,49	1,24
Tanino-Formaldeído	45,58	660,00	1,04	8,26	1,20

FONTE: A AUTORA (2009).

Para todos os tratamentos, os painéis foram produzidos com 8% de sólido resinoso em relação ao peso seco das fibras.

4.2.3. Emulsão de Parafina

A emulsão de parafina utilizada nesta pesquisa foi doada pela empresa BRASCERAS S/A, localizada na cidade de Curitiba – PR. A emulsão foi utilizada nos

tratamentos a fim de reduzir a higroscopicidade final dos painéis, nas proporções de 1% e 2% de sólidos da emulsão em relação ao peso das fibras secas.

Na TABELA 12 são apresentadas algumas propriedades da emulsão de parafina utilizada neste experimento.

TABELA 12 - PROPRIEDADES DA EMULSÃO DE PARAFINA UTILIZADA NESTE EXPERIMENTO

Parâmetros	Descrição
Aparência	Emulsão Líquida
pH à 25°C	10,0
Densidade à 25°C	0,940 g/ml
Teor de Sólidos	59,5%
Cor	Creme
Viscosidade Copo Ford nº 4 à 25°C	17 s
Viscosidade Brookfield à 25°C	620 mPa.s

FONTE: BRASCERAS (2009) adaptado pela AUTORA (2009).

4.2.4. Catalisador

Como catalisador de cura para as resinas melamina-uréia-formaldeído, uréia-formaldeído e suas modificações foi utilizado uma solução de sulfato de amônio, com teor de sólidos de 24%, na proporção de 2,0% de sólidos de catalisador em relação ao teor de sólidos da resina.

Apenas no tratamento com a resina tanino-formaldeído foi utilizado como catalisador uma solução de formaldeído a 37% de sólidos, na proporção de 8% em relação ao teor de sólidos da resina.

4.2.5. Avaliação do teor de extrativos e pH das fibras da madeira de pinus

Neste estudo foram consideradas as seguintes propriedades químicas: teor de extrativos e pH. Estes parâmetros foram determinados através de metodologias específicas adaptadas para fibras da madeira de *Pinus taeda*.

A determinação do teor de extrativos e valor pH dos extratos foi baseada na norma ASTM D 1110 (1994) - solubilidade da madeira em água fria. A norma foi adaptada para a utilização de fibras de madeira, onde foram pesadas 2,0 g (*Pi*) de fibras absolutamente secas (FIGURA 23 a) em um becker com capacidade de 400 ml sendo adicionados 300 ml de água destilada. A suspensão da água com fibras

ficou sob agitação durante um período de 48 horas em uma placa magnética com auxílio de uma cápsula magnética a 4 RPM (FIGURA 23 b). Após este período, a amostra foi filtrada a vácuo em um cadinho de vidro sinterizado, sendo as fibras lavadas com aproximadamente 200 ml de água destilada. Posteriormente, o cadinho foi levado a estufa a $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por 24 horas e o peso final (P_f) determinado em balança de 0,01 g de precisão. As análises foram realizadas em duplicata.

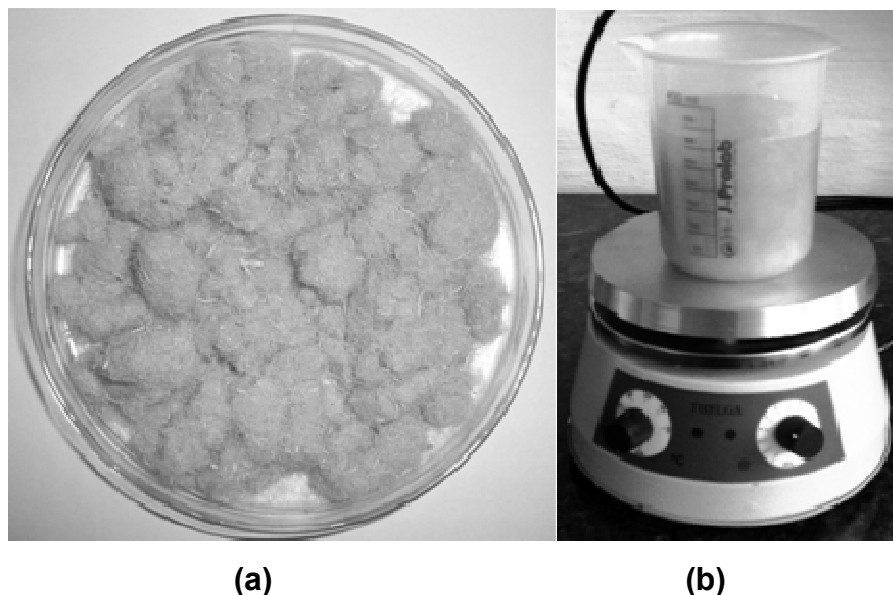


FIGURA 23 - (a) FIBRAS UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DOS PAINÉIS MDF; (b) PLACA COM AGITAÇÃO MAGNÉTICA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁGUA FRIA.

FONTE: A AUTORA (2009).

A solubilidade em água fria das fibras foi determinada através da EQUAÇÃO 4:

$$SAF = \left(\frac{P_i - P_f}{P_i} \right) \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

O extrato da amostra filtrada após 48 horas de extração a $23^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ foi utilizado para determinação do valor pH das fibras utilizadas para fabricação dos painéis MDF. Nesta análise foi utilizado um pH-metro digital de bancada.

4.2.6. Fabricação dos Painéis MDF

Os painéis foram produzidos com as resinas convencionais melamina-uréia-formaldeído (MUF), uréia-formaldeído (UF), UF modificada com tanino da casca de acácia negra e a resina tanino-formaldeído (TF). As principais etapas do processo de fabricação dos painéis foram: aplicação da parafina nas fibras, adição de resina, formação do colchão, pré-prensagem, prensagem a quente e acondicionamento dos painéis.

A TABELA 13 apresenta o plano experimental com os tratamentos utilizados para a fabricação dos painéis de fibras de média densidade (MDF).

TABELA 13 - PLANO EXPERIMENTAL PARA A FABRICAÇÃO DOS PAINÉIS MDF

Tratamento	UF (%)	MUF (%)	TF (%)	Parafina (%)
01	100	-	-	2
02	-	100	-	2
03	90	-	10	2
04	80	-	20	2
05	70	-	30	2
06	60	-	40	2
07	-	-	100	1
08	90	-	10	1
09	80	-	20	1
10	70	-	30	1
11	60	-	40	1

FONTE: A AUTORA (2009).

Foram realizadas três repetições por tratamento perfazendo um total de 33 painéis de fibras de média densidade (MDF), constituídos por fibras de *Pinus taeda*.

Foi determinada inicialmente a quantidade de fibras a 3% de umidade necessária por painel, de acordo com as dimensões finais de 43 x 53 x 1,5 cm e densidade nominal de 0,70 g/cm³.

Para o processo de aplicação da parafina e posteriormente a resina com catalisador foi utilizada uma encoladeira de partículas tipo tambor rotativo com adaptação de pás na sua estrutura interna para facilitar o processo de

homogeneização da interface fibra + parafina + resina, conforme FIGURA 24. A aspersão da parafina e da resina com catalisador foi realizada através de uma pistola de ar comprimido localizada no interior do tambor.



FIGURA 24 - ENCOLADEIRA DE PARTÍCULAS UTILIZADA PARA APLICAÇÃO DA PARAFINA E RESINA COM CATALISADOR NAS FIBRAS DE PINUS.

FONTE: A AUTORA (2009).

Após a aplicação da parafina e resina, as fibras foram distribuídas aleatoriamente numa formadora pneumática (FIGURA 25) com as dimensões de 43 x 53 cm, sendo acomodadas sobre uma lâmina de aço.

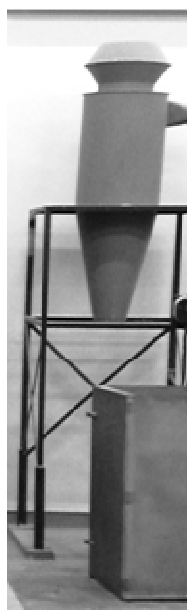


FIGURA 25 – FORMADORA PNEUMÁTICA UTILIZADA PARA A FORMAÇÃO DO COLCHÃO DE FIBRAS.

FONTE: A AUTORA (2009).

Ao atingir a quantidade pré-determinada para um painel, as fibras foram pré-prensadas manualmente, permitindo assim a redução da altura do colchão e eliminação dos espaços com ar, facilitando assim a entrada do colchão na prensa a quente e a etapa de transferência de calor dos pratos da prensa para a consolidação do painel (FIGURA 26). Em seguida a caixa formadora foi retirada, colocando-se outra lâmina de aço sobre o colchão formado e duas barras de ferro de 15 mm, para o controle da espessura final do painel.

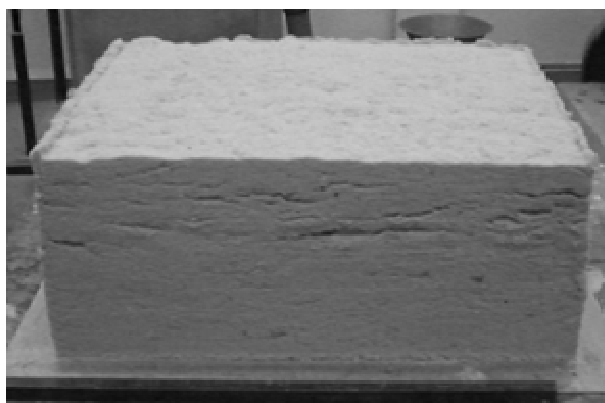


FIGURA 26 - COLCHÃO DE FIBRAS PRÉ-PRENSADO.

FONTE: A AUTORA (2009).

Para o processo de prensagem a quente (FIGURA 27) não foi possível empregar um diagrama de prensagem como é realizado nas indústrias ou com o uso de prensa piloto com automação, devido ao equipamento ser desprovido de sistema CLP (Controlador Lógico Programável) para controle desta variável. O processo de prensagem foi realizado de acordo com os seguintes parâmetros: pressão específica = 40 kgf/cm², temperatura de prensagem = 195°C, tempo de fechamento da prensa = 1 minuto, tempo efetivo de prensagem = 6 minutos, tempo de alívio da pressão pela metade = 1 minuto e tempo para abertura total da prensa = 1 minuto.



FIGURA 27 - PRENSA HIDRÁULICA COM CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO UTILIZADA PARA PRODUÇÃO DOS PAINÉIS.

FONTE: A AUTORA (2009).

Após o término da prensagem a quente, os painéis foram imediatamente retirados, codificados conforme os tratamentos e empilhados (FIGURA 28), evitando-se empenamentos. Posteriormente, foram encaminhados à sala de climatização com temperatura de $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $65\% \pm 5\%$, onde permaneceram até atingir a umidade de equilíbrio com o ambiente.



FIGURA 28 - PAINÉIS MDF APÓS O PROCESSO DE PRENSAGEM A QUENTE EMPILHADOS.

FONTE: A AUTORA (2009).

As propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDF (TABELA 14) foram avaliadas com base nas seguintes normas:

- Determinação do Teor de Umidade, EN 322 (1993) -5,0 cm x 5,0 cm;
- Densidade, EN 323 (1993) – 5,0 cm x 5,0 cm;
- Perfil de Densidade – 5,0 cm x 5,0 cm;
- Absorção de Água e Inchamento em Espessura, EN 317 (1993) – 5,0 cm x 5,0 cm;
- Resistência à flexão estática, EN 310 (1993) – [20. espessura nominal + 5,0 cm] x 5,0 cm;
- Resistência a Tração Perpendicular, EN 319 (1993) – 5,0 cm x 5,0 cm;
- Arrancamento de Parafuso Topo, NBR 15316 (2006) – 7,5 cm x 5,0 cm;
- Arrancamento de Parafuso Superfície, NBR 15316 (2006) – 7,5 cm x 5,0 cm;

TABELA 14 - ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS REALIZADOS NOS PAINÉIS MDF E QUANTIDADE DE CORPOS-DE-PROVA AMOSTRADOS

ENSAIO		C.P. por Painei	C.P.* Total
1.	Densidade (Dens.)	4	132
2.	Perfil de Densidade (PD)	2	66
3.	Absorção de Água e Inchamento em Espessura (AA e IE)	4	132
4.	Flexão Estática (FE) – Módulo de Ruptura (MOR) e Módulo de Elasticidade (MOE)	3	99
5.	Resistência a Tração Perpendicular (RTP)	4	132
6.	Arrancamento de Parafuso Topo (APT)	4	132
7.	Arrancamento de Parafuso Superfície (APS)	4	132

* C.P. = corpo-de-prova

FONTE: A AUTORA (2009).

Todos os ensaios físicos foram realizados de acordo com os procedimentos descritos nas normas européias citadas acima. Somente o perfil de densidade foi

determinado pelo equipamento da marca IMAL, modelo DPX 200 (FIGURA 30), onde os corpos-de-prova fixados em um suporte foram submetidos a bloqueios de raio-X, com velocidade máxima de medida de 0,5 mm/s, sendo a leitura da densidade obtida ponto a ponto. Esta análise foi realizada no Laboratório de Qualidade da empresa Fibraplac Chapas de MDF Ltda., localizada na cidade de Glorinha – RS.



FIGURA 30 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE DENSIDADE MARCA IMAL, MODELO DPX 200 CEDIDO PELA EMPRESA FIBRAPLAC CHAPAS DE MDF LTDA

FONTE: A AUTORA (2009).

Os ensaios mecânicos (FIGURAS 31 e 32) foram realizados no Laboratório de Tecnologia da Madeira – DETF – CIFLOMA – UFPR, numa máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelos DL 10 e DL 30, de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas, para o ensaio de arrancamento de parafuso topo e superfície e os demais ensaios de acordo com a norma européia.

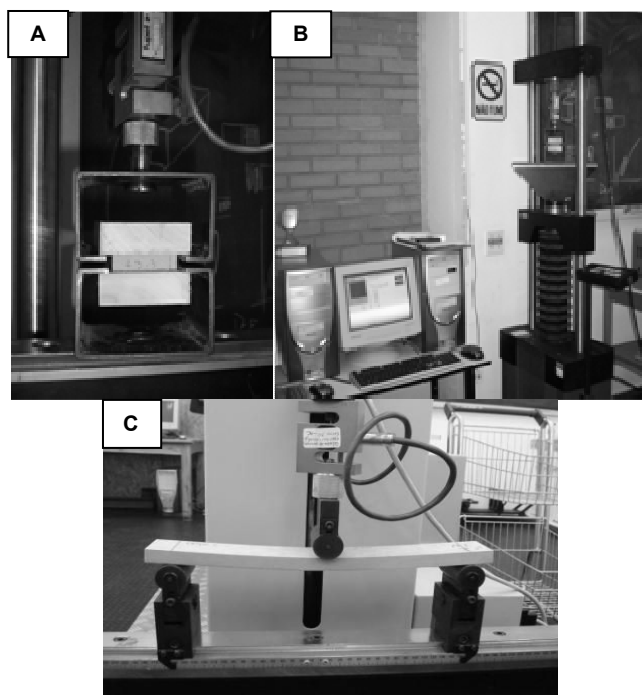


FIGURA 31 – ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAINÉIS MDF: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR (A) E (B), MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS MARCA EMIC, MODELO DL 10; FLEXÃO ESTÁTICA (C), REALIZADOS NA MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS, MARCA EMIC, MODELO DL 30.

FONTE: A AUTORA (2009).

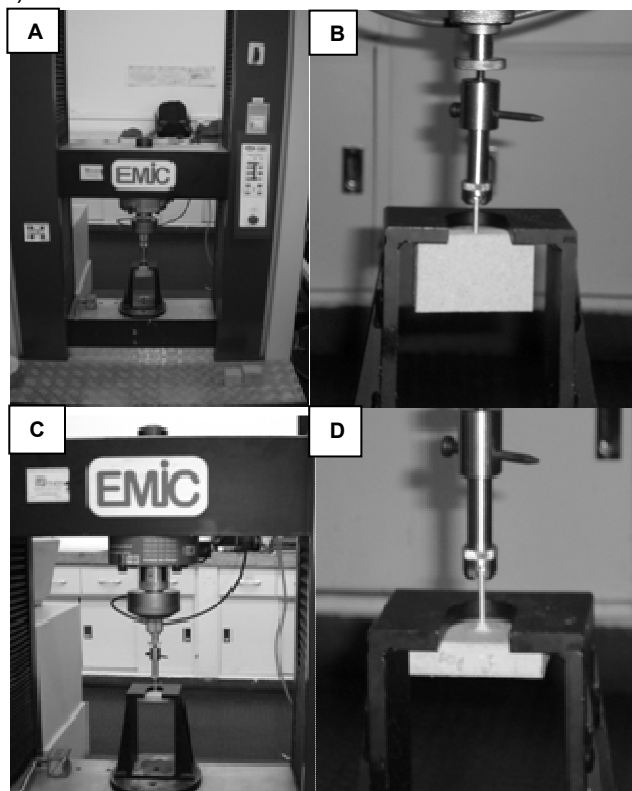


FIGURA 32. ENSAIOS PARA A AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PAINÉIS MDF: ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (A) E (B); ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (C) E (D), REALIZADOS NA MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS, MARCA EMIC, MODELO DL 30.

FONTE: A AUTORA (2009).

4.2.8. Análise Estatística

O experimento caracterizou-se por um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial composto por dois fatores, sendo eles: os sete níveis de resinas (MUF, UF, TF e as quatro resinas modificadas com tanino nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40%) e dois níveis de parafina (1% e 2%), onde cada interação sofreu três repetições, perfazendo um total de 33 painéis.

A normalidade dos dados foi avaliada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov e a verificação da homogeneidade das variâncias pelo teste de Hartley. Para algumas variáveis foi necessário efetuar uma transformação matemática, já que as mesmas não apresentaram distribuição normal dos dados. As variáveis transformadas foram: absorção de água em duas horas (todo o conjunto de dados analisados) e absorção de água em 24 horas (apenas o conjunto de dados com as resinas modificadas). As funções matemáticas utilizadas foram: raiz quadrada (do conjunto de dados originais) e um dividido pela raiz quadrada (do conjunto de dados originais), respectivamente.

Os dados referentes à densidade aparente e perfil de densidade dos painéis MDF foram submetidos à análise de variância para delineamento inteiramente casualizado convencional. Posteriormente determinou-se a correlação entre as variáveis do perfil de densidade através do coeficiente de correlação de Pearson.

As propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDF para os 11 tratamentos avaliados foram submetidos à análise de covariância para experimentos fatoriais desbalanceados. Havendo rejeição da hipótese de nulidade pelo teste F, aplicou-se o teste Bonferroni ao nível de 5% de significância para comparação entre as médias e avaliação do efeito do tipo de resina e teor de parafina entre os diferentes tratamentos.

A segunda etapa da análise estatística se caracterizou pela análise de covariância para experimentos fatoriais balanceados, onde foram selecionados apenas os tratamentos com as resinas modificadas (10%, 20%, 30% e 40% de tanino) a diferentes níveis de parafina (1% e 2%). O teste de médias adotado foi o Tukey ao nível de 5% de significância para comparação entre as médias e avaliação do efeito da modificação da resina e teor de parafina entre os diferentes tratamentos. A última etapa foi caracterizada pela análise gráfica da interação dos efeitos das modificações da resina e níveis de parafina.

A utilização da análise de covariância nesta pesquisa se justifica pela dificuldade de controle rigoroso da densidade dos painéis durante o processo de produção em laboratório, havendo a necessidade de ajuste dos valores das propriedades em torno da densidade média encontrada para todo conjunto de dados.

O programa estatístico utilizado para o processamento das variáveis foi o *Statgraphics Centurion* versão XV.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1. Teor de Extrativos e pH das Fibras de Pinus

Os valores médios referentes ao teor de extrativos observados pelo método da solubilidade em água fria e valor pH das fibras de pinus são apresentados na TABELA 15.

TABELA 15 - VALORES MÉDIOS DO TEOR DE EXTRATIVOS E PH DAS FIBRAS DE PINUS

Análise	Valor Médio (%)	C.V. (%)
Teor de Extrativos Totais (%)	7,25	5,00
pH	4,67	4,88

FONTE: A AUTORA (2009).

O teor de extrativos médio encontrado está acima dos observados por Mendes et al. (2002) de 1,80% e Andrade et al. (2002) entre 0,98% a 5,41% para madeira de *Pinus taeda* na determinação da solubilidade em água fria, conforme norma ASTM D 1110 (1994). O elevado teor de extrativos médio observado neste estudo pode ser justificado pela análise ter sido realizada com fibras e não partículas de madeira, havendo assim uma maior superfície de contato entre a água e a amostra. Outra hipótese está relacionada às fibras conterem algumas impurezas, tais como: fragmentos de casca e painéis que podem ter elevado o teor de extrativos da mesma forma que podem ter influenciado no pH das fibras e a anterior adição de 1% de emulsão de parafina através do processo industrial de desfibramento.

Segundo Kelley et al. (2005), o alto teor de extrativos observado pode estar relacionado ao processo de geração das fibras utilizar pressões elevadas otimizando a retirada dos extrativos, constatando em seu estudo que pressões para refinação de fibras entre 0,4 a 2 MPa elevaram os teores de extrativos médios de 5 para 20%, avaliando madeira de *Pinus taeda*, conforme norma ASTM D 1037 (1999).

O pH analisado se encontra ligeiramente superior à faixa de 3,5 a 4,5 citado por Klock et al. (2005). Entretanto, de acordo com Marra (1992), valores de pH abaixo de 3 acidificam o meio e quando se utiliza a resina uréia-formaldeído é necessário que o pH esteja ácido apenas durante o processo de prensagem a quente. A acidez do meio é controlada pela adição de catalisadores à base de sais

para que não ocorra o processo de pré cura da resina.

Em estudo desenvolvido por Xing et al. (2006a) avaliando o potencial de utilização de fibras de álamo, abeto branco e duas espécies de pinus (*P. banksiana* e *P. resinosa*) para produção de painéis MDF foram verificados valores médios de pH de 4,64, 3,76, 4,28 e 3,96, respectivamente, segundo metodologia descrita por Xing et al. (2004a). De acordo com os autores, o menor pH observado para as fibras de abeto branco indica a necessidade de um curto período de prensagem a quente para este tipo de material em comparação com as outras espécies avaliadas.

4.3.2. Propriedades Físicas dos Painéis MDF

Os resultados das propriedades físicas dos painéis MDF, bem como a síntese das análises estatísticas dos efeitos dos diferentes tratamentos estão apresentados na forma de TABELAS e FIGURAS nos subitens seguintes.

Nesta etapa do estudo foram consideradas as seguintes propriedades físicas dos painéis: densidade aparente, perfil de densidade, absorção de água em 2 e 24 horas e inchamento em espessura em 2 e 24 horas.

4.3.2.1. Densidade aparente

A média geral para densidade aparente dos painéis MDF, determinado a um teor de umidade médio de 8,18 % (câmara climatizada), ficou em torno de 0,66 g/cm³. A TABELA 16 apresenta os valores médios para densidade aparente dos painéis por tratamento.

TABELA 16. VALORES MÉDIOS DE DENSIDADE APARENTE DOS PAINÉIS MDF

Tratamentos	N	Densidade (g/cm ³)	C.V. (%)
01	12	0,64 ^a	3,40
02	12	0,66 ^{abc}	2,72
03	12	0,66 ^{abc}	3,96
04	12	0,65 ^{ab}	1,90
05	12	0,66 ^{abc}	3,54
06	12	0,64 ^a	3,30
07	12	0,66 ^{abc}	7,20
08	12	0,65 ^{ab}	4,20
09	12	0,66 ^{abc}	2,70
10	12	0,68 ^{bc}	2,30
11	12	0,69 ^c	3,84

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey. N = número de corpos-de-prova por tratamento. C.V. = coeficiente de variação;

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios observados para densidade aparente dos painéis nos diferentes tratamentos se diferem estatisticamente ao nível de 5% de significância (ANOVA – apêndice – TABELA 38), havendo necessidade de realizar uma análise de covariância para avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDF.

As densidades aparentes médias dos painéis também se diferiram da densidade nominal estipulada de 0,70 g/cm³. Este fato se justifica devido à dificuldade de um controle rigoroso da densidade dos painéis na produção em laboratório. Durante a formação e manipulação do colchão de fibras podem ter ocorrido possíveis perdas de material. Outra hipótese está relacionada ao retorno em espessura dos painéis após a retirada da prensa quente e acondicionamento, com conseqüente aumento do volume dos painéis e redução da densidade nominal inicial.

4.3.2.2. Perfil de densidade

Os valores médios das densidades geradas através do perfil de densidade dos painéis MDF por tratamento podem ser observados na TABELA 17.

TABELA 17 - VALORES MÉDIOS DO PERFIL DE DENSIDADE DOS TRATAMENTOS AVALIADOS DE PAINÉIS MDF

Tratamentos*	N	Densidade Média (g/cm ³)	C.V. (%)	Densidade Máxima Esquerda (g/cm ³)	C.V. (%)	Posição Máxima Esquerda (mm)	C.V. (%)	Densidade Mínima (g/cm ³)	C.V. (%)	Posição Mínima (mm)	C.V. (%)	Densidade Máxima Direita (g/cm ³)	C.V. (%)	Posição Máxima Direita (mm)	C.V. (%)
01	6	0,640 ^a	3,66	0,930 ^{ab**}	3,45	1,90	9,27	0,518 ^a	4,27	7,98	5,03	0,931 ^{ab}	4,64	13,94	1,21
02	6	0,654 ^a	2,21	0,955 ^{abc}	2,97	1,75	5,42	0,524 ^a	3,22	7,83	13,66	0,946 ^{ab}	2,85	13,78	2,84
03	6	0,652 ^a	4,73	0,960 ^{abc}	3,43	1,69	15,35	0,515 ^a	7,02	7,47	5,23	0,956 ^{ab}	2,94	13,48	5,29
04	6	0,641 ^a	2,94	0,950 ^{abc}	2,55	1,85	10,54	0,508 ^a	5,19	7,87	7,22	0,941 ^{ab}	1,44	14,03	0,37
05	6	0,654 ^a	1,65	0,958 ^{abc}	1,73	1,68	10,30	0,519 ^a	1,39	7,46	6,95	0,968 ^{ab}	1,95	13,97	0,58
06	6	0,631 ^a	4,48	0,912 ^a	4,74	2,00	5,92	0,509 ^a	5,31	8,22	13,79	0,920 ^a	4,83	14,26	0,87
07	6	0,646 ^a	6,75	0,974 ^{bc}	5,63	1,23	10,15	0,514 ^a	8,69	8,35	14,76	0,935 ^{ab}	3,04	13,83	1,18
08	6	0,654 ^a	3,05	0,954 ^{abc}	5,75	1,85	9,52	0,521 ^a	3,87	7,80	6,65	0,941 ^{ab}	1,94	13,99	0,73
09	6	0,645 ^a	3,06	0,930 ^{ab}	2,61	2,06	9,40	0,523 ^a	3,26	8,07	4,94	0,923 ^{ab}	4,71	13,98	1,55
10	6	0,674 ^a	2,19	0,995 ^c	1,34	1,83	11,20	0,535 ^a	2,91	7,73	1,91	0,983 ^c	1,48	13,89	0,42
11	6	0,677 ^a	4,27	0,966 ^{abc}	3,47	1,72	15,15	0,551 ^a	5,81	7,53	12,19	0,978 ^{ab}	3,75	13,50	2,84
Média Geral	66	0,652	4,04	0,953	3,82	1,78	15,23	0,521	5,14	7,84	9,48	0,947	3,70	13,88	2,50

* Tratamentos => T01 = 100% UF + 2% Parafina; T02 = 100% MUF + 2% Parafina; T03 = 90% UF : 10% Tanino + 2% Parafina; T04 = 80% UF : 20% Tanino + 2% Parafina; T05 = 70% UF : 30% Tanino + 2 % Parafina; T06 = 60% UF : 40% Tanino + 2% Parafina; T07 = 100% Tanino; T08 = 90% UF : 10% Tanino + 1% Parafina; T09 = 80% UF : 20% Tanino + 1% Parafina; T10 = 70% UF : 30% Tanino + 1% Parafina; T11 = 60% UF : 40% Tanino + 1% Parafina; N = número de corpos-de-prova por tratamento; C.V. = coeficiente de variação;

** Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Em relação aos valores médios para densidade mínima e densidade média dos painéis não houve diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos (ANOVA – apêndice – TABELAS 40 e 42), o que torna este fato positivo concentrando o problema da má distribuição das fibras e formação dos painéis nas camadas externas superficiais.

Através da análise dos valores médios para densidade máxima esquerda pode-se constatar que houve diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos avaliados (ANOVA – apêndice – TABELA 39). O tratamento 10 destacou-se com o maior valor médio para densidade máxima esquerda ao contrário do tratamento 06 que proporcionou o menor resultado observado. O mesmo comportamento foi notado para os valores médios de densidade máxima direita.

De modo geral, as camadas externas superficiais dos painéis, esquerda e direita, apresentaram baixa densificação (ver FIGURAS 28 a 38) até atingirem a posição onde se localizam os valores médios para as densidades máximas (esquerda e direita). Este fato pode ser atribuído ao processo de prensagem, onde a manutenção dos pratos aquecidos durante um maior período de tempo em contato com o painel em temperaturas elevadas ocasiona a degradação térmica das camadas superficiais externas, reduzindo a densificação das mesmas.

Eleotério (2000) avaliando painéis MDF de pinus produzidos em laboratório, com 15 mm de espessura, densidade média variando de $0,55 \text{ g/cm}^3$ a $0,77 \text{ g/cm}^3$, e teor de resina variando de 6 a 14% observou a mesma tendência de redução na densidade das camadas externas superficiais e posteriormente estabilização dos valores de densidade máxima, $0,72 \text{ g/cm}^3$ a $1,02 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

Entretanto, Torquato (2008), analisando a qualidade de painéis MDF produzidos em linha de produção industrial, com 15 mm de espessura e densidades médias variando de $0,69 \text{ g/cm}^3$ a $0,88 \text{ g/cm}^3$, não observou a mesma tendência de redução dos valores médios de densidade das camadas externas superficiais. Este fato se justifica pelo processo de prensagem industrial utilizar uma prensa contínua havendo gradiente de pressão e temperatura aplicada até a consolidação final do painel, tendo como consequência um tempo de prensagem reduzido e menor contato térmico.

A menor densificação das camadas externas superficiais também pode estar relacionada ao tempo de fechamento da prensa, pois de acordo com Maloney (1993), os fatores mais importantes para a formação do perfil de densidade estão

relacionados ao tempo de fechamento da prensa que quanto maior, menor é o contraste de densidade, à umidade nas faces e no centro, faces mais úmidas que no centro aumentam o contraste no perfil de densidade e a pressão atingida, que quanto maior, menor o contraste. O perfil de densidade observado nos tratamentos avaliados confirma a influência direta dos parâmetros do processo de prensagem utilizados.

Em estudo desenvolvido por Wang et al. (2001) com painéis MDF constituídos por misturas sem controle de fibras de pinheiros do sul (*P. taeda*, *P. elliottii*, *P. palustris*), 9% de resina uréia-formaldeído, 0,25% de parafina, densidade média de 0,80 g/cm³ e 15,88 mm de espessura, avaliando a influência do ciclo de prensagem em uma (115 s), duas (175 e 200 s), três (175 e 200 s) e seis (200 s) etapas na formação do perfil de densidade dos painéis, encontraram resultados que indicaram um efeito positivo na divisão do ciclo de prensagem em pelo menos duas etapas, favorecendo a formação das camadas externas com maior densificação e da camada interna do painel com menor densificação melhorando as propriedades mecânicas dos painéis.

Os gráficos do perfil de densidade médio por tratamento, gerados pelo equipamento DPX 200, são apresentados nas figuras 33 a 43.

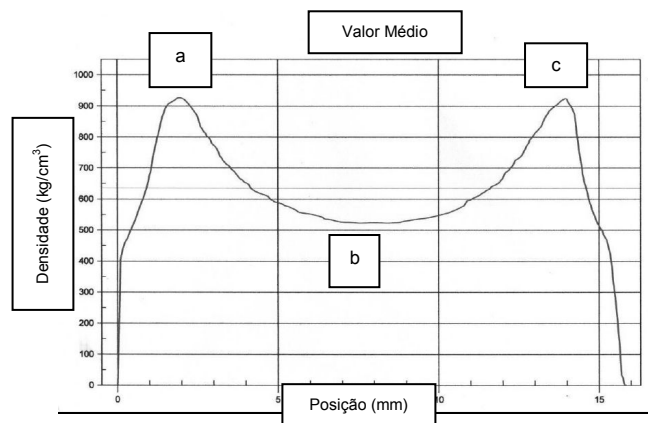


FIGURA 33 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 01 = 100% UF + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

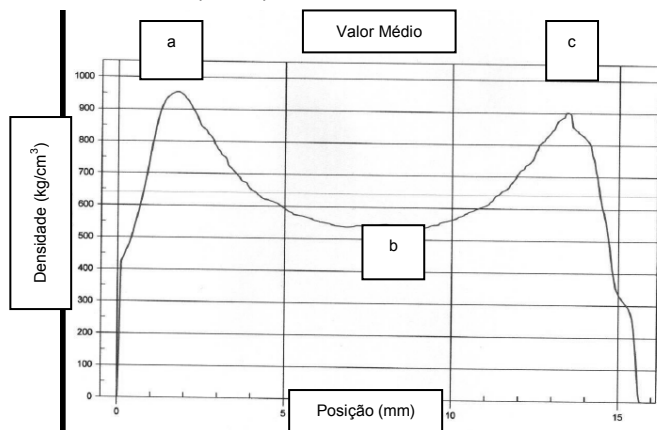


FIGURA 34 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 02 = 100% MUF + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

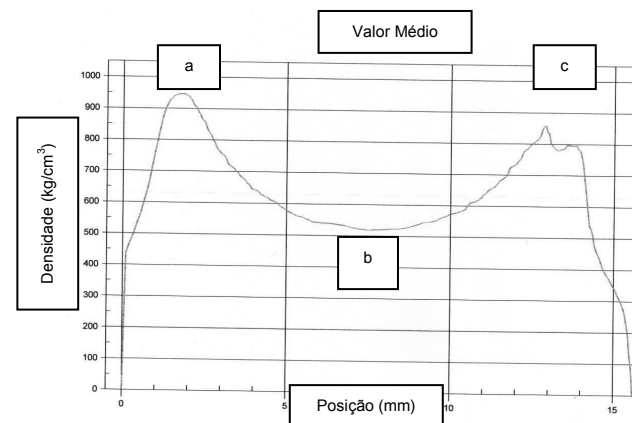


FIGURA 35 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 03 = 90% UF : 10% TANINO + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

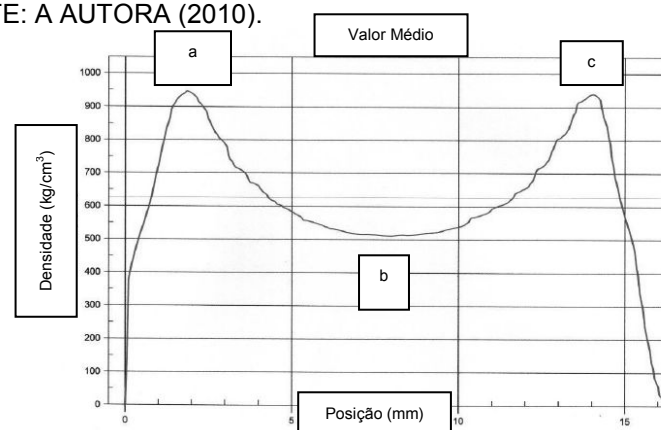


FIGURA 36 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 05 = 80% UF : 20% TANINO + 2 % PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

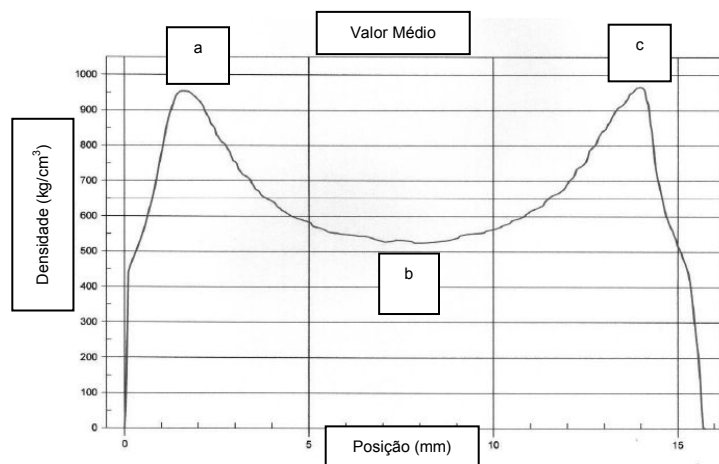


FIGURA 37 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 05 = 70% UF : 30% TANINO + 2 % PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

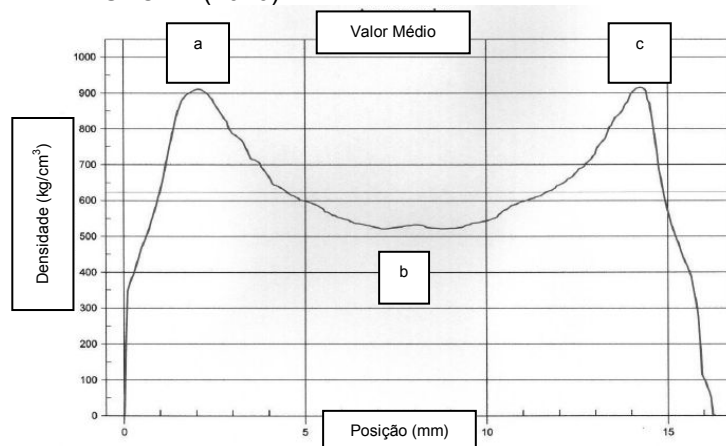


FIGURA 38 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 06 = 60% UF : 40% TANINO + 2% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

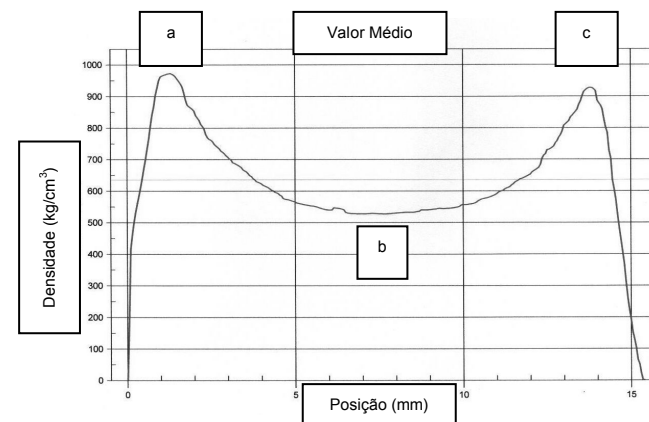


FIGURA 39 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 07 = 100% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

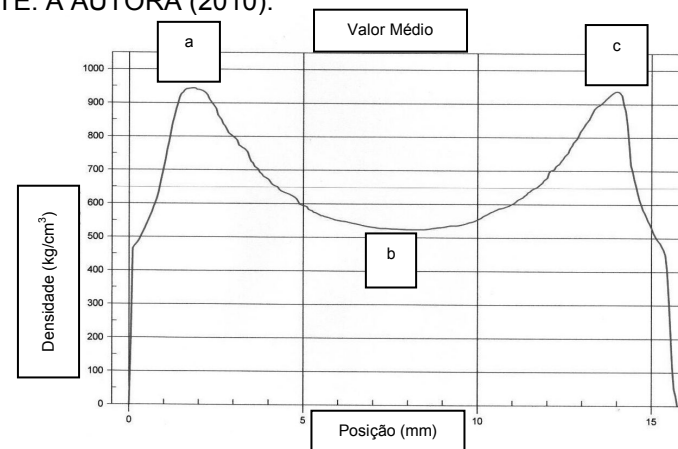


FIGURA 40 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 08 = 90% UF : 10% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

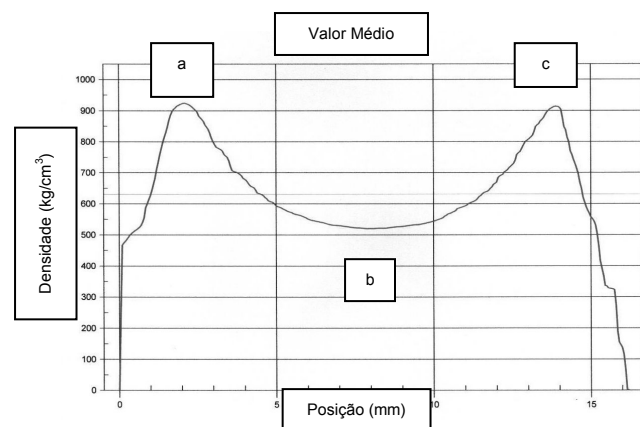


FIGURA 41 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 09 = 80% UF : 20% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

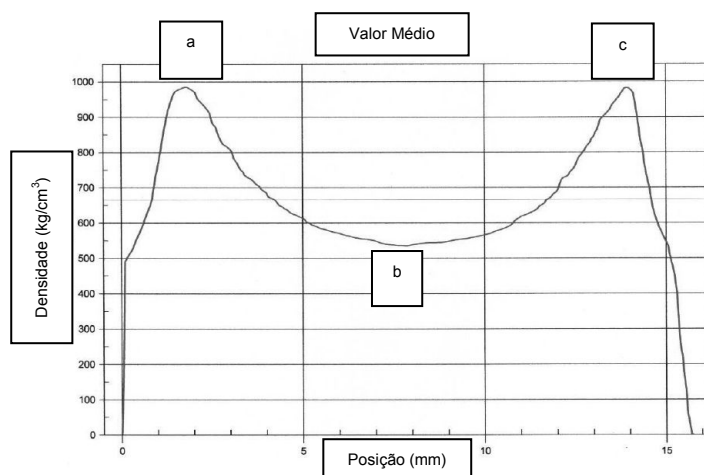


FIGURA 42 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 10 = 70% UF : 30% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

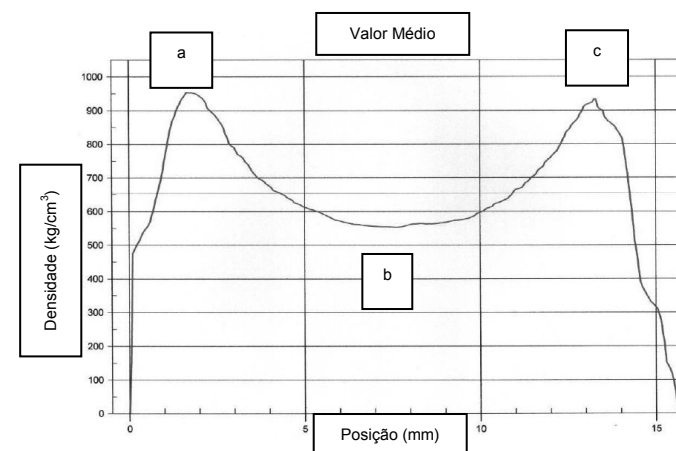


FIGURA 43 - PERFIL DE DENSIDADE MÉDIO DO TRATAMENTO 11 = 60% UF : 40% TANINO + 1% PARAFINA; (A) CAMADA EXTERNA ESQUERDA; (B) CAMADA INTERNA; (C) CAMADA EXTERNA DIREITA.

FONTE: A AUTORA (2010).

O perfil de densidade encontrado nos tratamentos avaliados demonstra a influência direta desta propriedade com os parâmetros do processo de prensagem utilizados, tais como tempo de fechamento da prensa, pressão específica e temperatura do processo. Esses parâmetros foram dimensionados em função de pesquisas realizadas anteriormente por Gillah et al. (2000), Xing et al. (2004b), Xing et al. (2007a e b) e Sawata et al. (2007), adaptando-se à produção em laboratório com uma prensa sem automação e um ciclo de prensagem sem as etapas necessárias para uma consolidação eficiente dos painéis.

A correlação entre as densidades das camadas ao longo do perfil dos painéis, determinada através do coeficiente de Pearson, é apresentada na TABELA 18.

TABELA 18 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE AS DENSIDADES AO LONGO DO PERFIL DO PAINEL: DENSIDADE MÁXIMA ESQUERDA (DENS. MÁX. ESQ.), DENSIDADE MÍNIMA (DENS. MÍNIMA), DENSIDADE MÁXIMA DIREITA (DENS. MÁX. DIR.), DENSIDADE MÉDIA (DENS. MÉDIA)

	Dens. Máx. Esq.	Dens. Mínima	Dens. Máx. Dir.	Dens. Média
		0,5204 (66)	0,5562 (66)	0,7207 (66)
Dens. Máx. Esq.		0,0000	0,0000	0,0000
	0,5204 (66)		0,4896 (66)	0,9222 (66)
Dens. Mínima	0,0000		0,0000	0,0000
	0,5562 (66)	0,4896 (66)		0,6761 (66)
Dens. Máx. Dir.	0,0000	0,0000		0,0000
	0,7207 (66)	0,922 (66)	0,6761 (66)	
Dens. Média	0,0000	0,0000	0,0000	

* Valores médios seguidos de (tamanho da amostra) e probabilidade.

FONTE: A AUTORA (2010).

As densidades médias das camadas (externa esquerda, interna e externa direita) observadas ao longo do perfil dos painéis apresentaram correlações positivas e significativas com a densidade média dos painéis MDF avaliados. Este fato justifica a utilização da densidade média como covariável nas análises estatísticas realizadas para as demais propriedades avaliadas dos painéis.

Eleotério (2000) investigando a correlação entre as densidades encontradas ao longo da espessura de painéis MDF, produzidos com cinco níveis de teores de resina (6, 8, 10, 12 e 14 %) e cinco níveis de densidades nominais (600, 650, 700,

750 e 800 kg/m³), observou correlações acima de 0,9 (90%) tanto para densidade das camadas externas quanto para camada interna e densidade média. É importante salientar que os painéis avaliados em seu estudo foram produzidos em uma prensa de pratos, porém com automação do processo de prensagem, o que permitiu a implementação de um ciclo de prensagem ideal gerando um contraste adequado dos perfis de densidade analisados.

4.3.2.3. Absorção de água em 2 horas e 24 horas

Para realização da análise de covariância multifatorial houve necessidade de transformação dos valores originais referentes à variável absorção de água em duas horas.

Os valores médios para absorção de água em 2 e 24 horas são apresentados na TABELA 19, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e do fator parafina.

TABELA 19 - VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 (AA 2H) E 24 HORAS (AA 24H) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA

Resina	N	AA 2h (%)	AA 24h (%)
100% MUF	12	8,02 ^{ab} (2,81) [*]	31,01 ^a
100% TF	12	16,20 ^d (3,99)	51,42 ^d
100% UF	12	9,50 ^b (3,08)	38,50 ^{bc}
90% UF : 10% T	24	9,57 ^b (3,08)	37,96 ^b
80% UF : 20% T	24	7,87 ^a (2,80)	37,58 ^b
70% UF : 30% T	24	9,44 ^b (3,06)	40,78 ^c
60% UF : 40% T	24	12,75 ^c (3,55)	48,51 ^d
Parafina	n	AA 2h (%)	AA 24h (%)
1% parafina	60	10,92 ^b (3,27)	38,11 ^a
2% parafina	72	10,04 ^a (3,12)	43,54 ^b

* Resultados entre parênteses são os valores transformados pela raiz quadrada dos valores originais; Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Bonferroni.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios de absorção de água em duas horas para o fator resina variaram de 7,87% a 16,20% e para absorção de água em 24 horas variaram de

31,01% a 51,42%. Através da análise da TABELA 19 fica evidente que a proporção de substituição em 40% de tanino aumentou significativamente os valores médios de absorção de água em 2 horas e obteve comportamento estatisticamente igual à resina tanino-formaldeído após 24 horas de imersão (ANCOVA – apêndice – TABELAS 43 e 44). Entretanto, proporções de substituição de UF por tanino em até 30% apresentaram a mesma tendência de comportamento para esta propriedade do que a resina uréia-formaldeído pura, constatando a viabilidade de substituição de parte da resina convencional pelo tanino.

Em termos gerais, pode-se afirmar que para a absorção de água, nenhum dos tratamentos demonstrou-se superior à resina tanino-formaldeído, sendo que este tratamento apresentou os maiores valores observados e que proporções de substituição em até 30% de tanino são estatisticamente semelhantes à resina convencional uréia-formaldeído.

Em estudo desenvolvido por Halvarsson et al. (2008) avaliando o potencial de utilização de fibras da palha de trigo com diferentes teores de resina melamina-uréia-formaldeído (14 – 17%) para produção de MDF, foram observados valores para absorção de água em 24 horas variando de 22% a 56%, para as diferentes faixas de densidades avaliadas (0,80 – 1,10 g/cm³) e espessuras de 9 e 16 mm, conforme norma EN 317 (1993). Embora se caracterizem como fibras de natureza distinta ao do presente estudo, o valor médio observado para esta propriedade está dentro dos limites encontrados pelos autores, sendo o maior resultado analisado (56%) encontrado em painéis na menor faixa de densificação (0,75 – 0,80 g/cm³) e maior teor de sólidos resinoso (16%).

Belini (2007), analisando condições de desfibramento e qualidade das fibras de eucalipto para produção de MDF em laboratório, avaliou painéis com 18,9 mm de espessura, 0,69 g/cm³ de densidade nominal e 11% de resina uréia-formaldeído, encontrando valores de absorção de água em 24 horas que variaram de 36,3% a 68,8%, conforme norma ABNT NBR 15316-3 (2006). Esse fato era esperado visto que as fibras de eucalipto possuem menor comprimento e são mais espessas do que as de pinus, dificultando um entrelaçamento ideal das fibras e apresentando uma maior proporção de espaços vazios e área superficial para absorção de água.

Uma tendência inversa foi observada por Eleotério (2000) para os valores médios de absorção de água em 24 horas (29,37%), avaliando painéis MDF de pinus tropicais, com 16 mm de espessura, densidade média de 0,66 g/cm³ e 8% de

teor de resina, conforme norma EN 317 (1993).

Entretanto, Torquato (2008) avaliando a absorção de água em 24 horas de painéis MDF produzidos em escala industrial, com 15 mm de espessura e densidade variando de $0,69 \text{ g/cm}^3$ a $0,75 \text{ g/cm}^3$, pode observar variações médias de 8,54 a 16,38%, conforme norma EN 317 (1993), ficando evidente que os painéis produzidos em laboratório estão fora dos padrões de qualidade observados industrialmente, onde todo processo é automatizado, permitindo um maior controle em cada etapa da produção.

Li et al. (2009) analisaram a utilização de adesivo à base de farinha de soja para produção de painéis MDF com fibras de pinus, tendo como variáveis do processo o tempo (1,6 – 18,4 min.) e temperatura ($136,4 - 190^\circ\text{C}$) de prensagem, produzindo painéis com 3,2 mm de espessura e densidade variando $0,64 \text{ g/cm}^3$ a $0,79 \text{ g/cm}^3$, conforme norma ASTM D1037 (1999). Os autores observaram valores de absorção de água em 24 horas (101,27 – 296,52%) superiores ao desta pesquisa em função das diferentes variáveis do processo e tipo de adesivo natural utilizado.

Os valores médios para absorção de água em duas horas para o fator parafina variaram de 10,04% (1%) a 10,92% (2%) e a absorção de água em 24 horas variando de 38,11% (1%) e 43,54% (2%). Em relação ao efeito do teor de parafina, a absorção de água em duas horas foi inferior nos tratamentos com adição de 2% de parafina, entretanto quando comparado a absorção de água em 24 horas esta propriedade se comporta de maneira diferenciada havendo uma maior absorção de água nos tratamentos em que houve adição de 2% de parafina.

Este fato pode ser justificado devido a problemas decorridos durante a produção dos painéis MDF, onde ocorreram dificuldades no processo de homogeneização da emulsão de parafina resultando na formação de manchas pontuais ao longo da superfície dos painéis o que pode explicar este comportamento fora do esperado, havendo uma maior absorção de água nas regiões sem a presença da parafina.

Em relação à Norma EN 622-5 (2006), não é possível estabelecer comparação em virtude da referida norma não apresentar requisitos mínimos para a propriedade avaliada emprego-se os painéis em condições secas e na produção de móveis.

Para realização da análise de covariância multifatorial, apenas para os tratamentos com as resinas modificadas, houve a necessidade de transformação dos valores originais referentes à variável absorção de água em 24 horas.

Os valores médios para absorção de água em 2 e 24 horas, somente para os tratamentos com proporções de substituição da resina uréia-formaldeído por tanino, são apresentados na TABELA 20, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e parafina.

TABELA 20 - VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 (AA 2H) E EM 24 HORAS (AA 24H) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE MODIFICAÇÃO DA RESINA UF E TEORES DE PARAFINA

Resina	n	AA 2h (%)	AA 24h (%)
90% UF : 10% T	24	9,66 ^b	37,63 ^a (0,164)
80% UF : 20% T	24	7,98 ^a	37,24 ^a (0,163)
70% UF : 30% T	24	9,22 ^{ab}	40,83 ^b (0,158)
60% UF : 40% T	24	12,69 ^c	48,38 ^c (0,145)*
Parafina	n	AA 2h (%)	AA 24h (%)
1% parafina	48	10,18 ^a	38,48 ^b (0,162)
2% parafina	48	9,59 ^a	43,55 ^a (0,153)

* Resultados entre parênteses são os valores transformados através da divisão de um pela raiz dos valores originais; Médias seguidas pela mesma letra minúscula, na mesma coluna, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios de absorção de água, para o fator resina, em duas horas variaram entre 7,98% a 12,96% e em 24 horas entre 37,24% a 48,38%. Através da análise do efeito da resina para absorção de água em duas horas, nos tratamentos com diferentes proporções de tanino, fica evidente que a substituição em 40% de tanino na resina convencional aumentou significativamente os valores médios desta variável. Entretanto, percentuais de substituição em até 30% de tanino demonstraram comportamento semelhantes (ANCOVA - apêndice - TABELA 52).

Para absorção de água após 24 horas de imersão observou-se um desempenho semelhante a 2 horas, onde em proporções de substituição do tanino inferiores a 40% houve uma redução dos valores observados para os painéis MDF avaliados (ANCOVA - apêndice - TABELA 52).

Os valores médios para a variável absorção de água, para o fator parafina, em duas horas foram 9,59% (2%) e 10,18% (1%) e para 24 horas 38,48 (1%) e 45,55% (2%).

O efeito do teor de parafina na absorção de água em duas horas não foi significativo estatisticamente a 5% de significância (ANCOVA – apêndice – TABELA 52). Entretanto, o efeito do teor de parafina a 1% após 24 horas influenciou positivamente reduzindo a absorção de água nos tratamentos com diferentes proporções de tanino (ANCOVA – apêndice – TABELA 53).

A FIGURA 44 apresenta os valores médios de absorção de água em 2 horas para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 61).

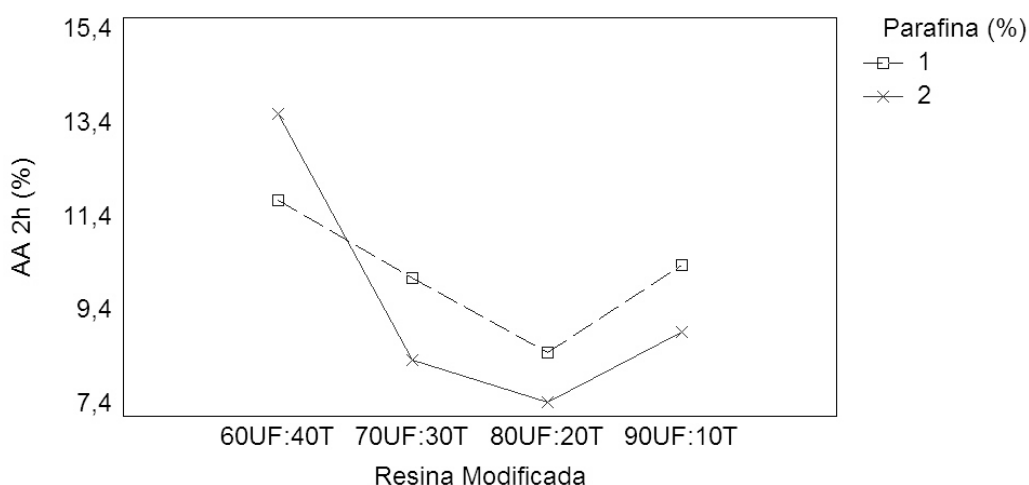


FIGURA 44 - VALORES MÉDIOS PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA)

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de substituição da resina convencional uréia-formaldeído por tanino para variável absorção de água em duas horas foi estatisticamente significativo (ANCOVA – apêndice – TABELA 52).

Através da análise da FIGURA 44 pode-se observar que a proporção de substituição da resina convencional por 40% de tanino apresentou aumento dos valores observados, com destaque a adição de 2% de parafina (absorção máxima).

De modo geral, pode-se verificar uma tendência de redução da absorção de água entre 10 e 20 % de substituição do tanino, ocorrendo a 30% uma tendência de aumento desta propriedade. Em relação ao teor de parafina observa-se que a adição de 2%, nessas condições de substituição, tornou-se positiva para a redução da absorção de água dos painéis.

A figura 45 apresenta os valores médios de absorção de água em 24 horas para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino natural e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 62).

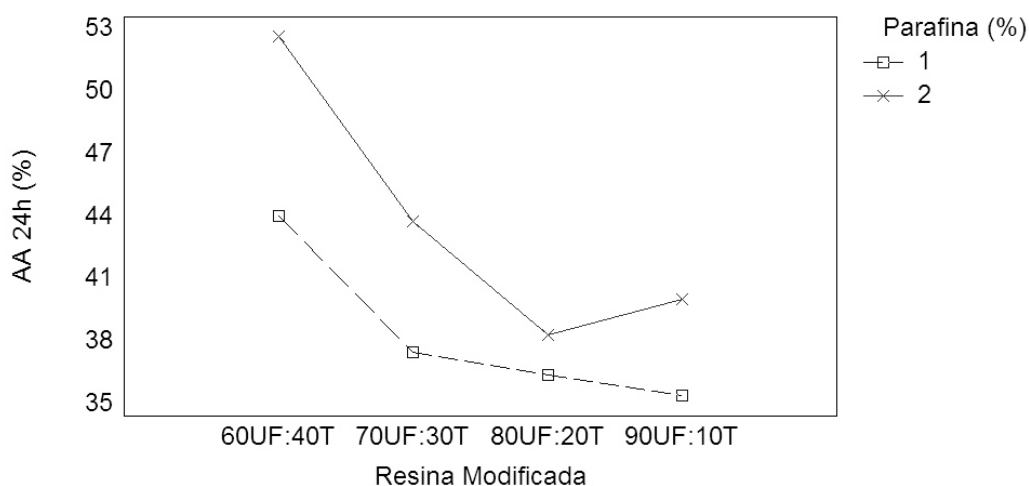


FIGURA 45 - VALORES MÉDIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 24 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de substituição da resina convencional uréia-formaldeído por tanino para variável absorção de água em 24 horas foi estatisticamente significativo (ANCOVA – apêndice – TABELA 53), onde em proporções de substituição de tanino abaixo de 40% pode-se verificar uma tendência de aumento nos valores médios de absorção.

Em relação ao teor de parafina, constata-se que os tratamentos com 1% de parafina apresentaram desempenho satisfatório, proporcionando uma taxa de absorção de água inferior aos tratamentos com adição de 2% de parafina.

4.3.2.4. Inchamento em espessura em 2 horas e 24 horas

Os painéis de fibras de média densidade, assim como qualquer material à base de madeira, quando expostos a umidade sofrem alterações dimensionais. Dependendo do tipo de emprego deste painel a intensidade desta propriedade pode se tornar um fator limitante para sua utilização.

Desta forma, os valores médios observados para o inchamento em espessura em 2 e 24 horas são apresentados na TABELA 21, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e fator parafina para todos os tratamentos avaliados.

TABELA 21 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS (IE 2H) E 24 HORAS (IE 24H) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA

Resina	n	IE 2h (%)	IE 24h (%)
100% MUF	12	4,29 ^{ab}	9,01 ^a
100% TF	12	3,99 ^a	9,46 ^a
100% UF	12	4,27 ^{ab}	9,72 ^a
90% UF : 10% T	24	4,99 ^b	10,62 ^a
80% UF : 20% T	24	4,44 ^{ab}	9,79 ^a
70% UF : 30% T	24	4,89 ^{ab}	11,12 ^a
60% UF : 40% T	24	5,91 ^c	14,17 ^b
Parafina	n	IE 2h (%)	IE 24h (%)
1% parafina	60	4,88 ^b	9,99 ^a
2% parafina	72	4,49 ^a	11,13 ^b

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Bonferroni.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios para inchamento em espessura em duas horas avaliando o fator resina variaram de 3,99% a 5,91% e em 24 horas variando de 9,01% a 14,17%. Houve diferença estatisticamente significativa a 5% de significância entre os efeitos dos fatores avaliados (ANCOVA - apêndice - TABELA 45 e 46). Analisando o efeito da resina para o inchamento em espessura em duas horas, fica evidente que a substituição de 40% de tanino na resina UF acarretou um acréscimo nos valores médios desta variável, quando comparado às resinas convencionais, sendo o mesmo comportamento observado para o inchamento em espessura em 24 horas.

Para as proporções de substituição do tanino entre 20% e 30%, a variável inchamento em espessura em 2 horas atuou de maneira positiva e estatisticamente igual às resinas convencionais (UF e MUF). O desempenho mais satisfatório foi observado para o inchamento em espessura em 24 horas, onde as proporções de substituição de tanino em 10%, 20% e 30% apresentaram características similares a todas as resinas convencionais avaliadas. Comportamento extremamente positivo, indicando desta forma a relevância do presente experimento para o uso da resina UF fortificada com tanino de acácia negra em substituição a resina MUF, que possui como característica principal o uso em condições intermediárias de umidade.

É possível verificar a influência direta da baixa densidade das camadas superficiais externas (FIGURAS 33 a 43) e do tipo de resina utilizada refletindo no comportamento do inchamento em espessura, ocorrendo um aumento significativo desta propriedade na proporção de substituição da resina convencional por 40% de tanino.

Segundo Maloney (1993), o processo de avaliação da qualidade de fibras é muito restrito e se limita a sistemas com peneiras classificatórias, mais utilizadas em indústrias, onde se avalia a quantidade de fibras individuais e feixes de fibras, que podem influenciar de maneira direta no processo de distribuição da resina e emulsão de parafina, além da compactação do colchão e entrelaçamento das fibras durante o processo de consolidação do painel.

Desta maneira, deve-se levar em consideração que as fibras utilizadas nesta pesquisa possuíam uma proporção elevada de feixes de fibras que influenciaram negativamente no processo de compactação e espalhamento das resinas, aumentando desta forma a área disponível para a absorção de água e liberação das tensões formadas no processo de prensagem e o consequente aumento em espessura dos painéis.

De acordo com Torquato (2008), a resistência à umidade é exigida em acabamentos de banheiros, portas, janelas e outros aplicativos em interior de construções onde a resistência às condições de umidade ou intermitente a molhar são requisitos importantes. Neste contexto, os resultados observados indicam propriedades semelhantes entre os painéis produzidos com as resinas modificadas nesta pesquisa e a resina melamina-uréia-formaldeído, que possui um uso intermediário, com exceção ao tratamento com a proporção de substituição em 40% de tanino.

O efeito do teor de parafina sobre o inchamento em espessura em duas horas foi positivo, onde os tratamentos com adição de 2% de parafina apresentaram inchamento inferior aos tratamentos com incorporação de 1% de parafina; entretanto, quando comparado ao inchamento em espessura em 24 horas este desempenho apresenta-se de maneira inversa, havendo um aumento significativo do inchamento nos tratamentos em que houve adição de 2% de parafina.

Este comportamento não era esperado para a variável inchamento em espessura em 24 horas, porém novamente pode ser justificado pela má distribuição da emulsão de parafina durante o processo de aplicação nas fibras, ocorrendo a formação de áreas com alta concentração de parafina enquanto outras áreas se encontravam desprovidas de parafina, potencializando desta maneira um elevado inchamento dos painéis.

Outra hipótese está relacionada à possível ocorrência de pré cura das resinas nas camadas externas dos MDF durante o processo de prensagem atribuindo em maior magnitude o retorno em espessura dos painéis.

Esses resultados contrariam os observados em estudo desenvolvido por Roffael et al. (2005), avaliando a influência de diferentes composições e teores de emulsão de parafina (0,10, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0%) sobre as propriedades físicas de painéis MDF produzidos com fibras de pinus, 16 mm de espessura, 0,78 g/cm³ de densidade nominal e 12 % de resina melamina-uréia-formaldeído, conforme a norma EN 317 (1999). Os autores encontraram valores médios de inchamento em espessura em 2 e 24 horas variando entre 0,8 a 1,0% e 4,4 a 5,8%, respectivamente, constatando a influência direta da aplicação de teores de parafina entre 0,50 a 1,0% e a composição química diferenciada da emulsão de parafina (comprimento da cadeia e quantidade de n e iso-alcanos) na melhoria das propriedades físicas dos painéis.

Em relação aos requisitos normativos, todos os tratamentos apresentaram valores de inchamento em espessura em 24 horas inferiores a 12%, conforme estabelecido pela norma EN 622-5 (2006), tendo como exceção o tratamento com a proporção de substituição em 40% de tanino à resina UF.

Comportamento que se diferencia ao observado no presente estudo foi verificado por Gonçalves et al. (2008) analisando painéis aglomerados produzidos com proporções de substituição da resina UF por tanino de acácia negra (a 50% de sólidos) em 10%, 15% e 30%, encontrando valores médios de inchamento em

espessura de 20,80; 17,29 e 12,26% em duas horas e 26,51; 25,40 e 23,36% para 24 horas, respectivamente, confirmando uma tendência de redução desta variável através da adição de tanino à resina convencional. Os painéis foram produzidos com teor de resina de 10%, 12,7 mm de espessura, densidade nominal de 0,60 g/cm³ e avaliados conforme a norma ASTM 1037 (1988).

Li et al. (2009) avaliando painéis MDF produzidos com fibras de *Pinus palustris* e adesivo à base de proteína de soja, tendo como variáveis do processo o tempo de prensagem (1,6; 5; 10; 15 e 18,4 minutos), temperatura da prensa (136, 150, 170, 190, 203,6°C) e teor de umidade do colchão (9.9, 15, 22.5, 30 e 30.5%) observaram valores médios de inchamento em espessura em 24 horas que variaram de 28,43 a 115,31%. Esses painéis foram produzidos com 3,2 mm de espessura, densidade aparente de 0,74 g/cm³ e avaliados conforme a norma ASTM D 1037 (1999). Pode-se constatar que os autores encontraram valores superiores aos observados na presente pesquisa, levando-se em consideração as estruturas distintas dos MDF e o emprego de adesivo à base de soja, que possui uma higroscopicidade superior aos utilizados nesta investigação.

Atualmente o desenvolvimento de estudos com painéis de fibras de média densidade ainda são incipientes, entretanto, algumas investigações vêm sendo desenvolvidas na busca por materiais (fibras) alternativos à madeira para produção de MDF onde resultados interessantes foram alcançados e serão descritos de forma comparativa aos do presente estudo nos parágrafos seguintes.

Em pesquisa desenvolvida por Ye et al. (2007) investigando a possibilidade de utilização das fibras de palha de trigo e soja para produção de painéis MDF em proporções de mistura de 0, 50 e 100%, encontraram resultados de inchamento em espessura em 24 horas de 3,76; 7,36 e 20,18%, respectivamente. De acordo com a análise destes resultados é viável a utilização da mistura em até 50% das fibras de palha de trigo e soja; painéis com 100% da palha de soja aumentaram significativamente o inchamento em espessura dos painéis. Estes MDF foram produzidos com 8% de resina uréia-formaldeído, 12,5 mm de espessura, densidade de 0,75 g/cm³ e avaliados conforme a norma ASTM D 1037 (1996).

Çopür et al. (2008) avaliando a viabilidade de incorporação da casca e concha de avelã para produção de painéis MDF em proporções de mistura de 10, 20 e 30% com fibras de madeira (*Pinus nigra* e *Fagus orientalis*), encontraram resultados de inchamento em espessura em 2 e 24 horas variando entre 12%

(tratamento testemunha) a 37% e 27% (tratamento testemunha) a 42%, respectivamente. De acordo com a análise destes resultados, muito superiores aos observados nesta pesquisa, mostrou-se positivo a incorporação de até 20% deste resíduo agrícola para produção dos painéis. Sendo os painéis produzidos com 8% de resina uréia-formaldeído, 20 mm de espessura, densidade de $0,80 \text{ g/cm}^3$ e avaliados conforme a norma EN 317 (1999).

Halvarsson et al. (2008) avaliando o potencial de utilização de fibras da palha de trigo com diferentes teores de resina melamina-uréia-formaldeído (14, 15, 16 e 17%) para produção de MDF, observaram valores de inchamento em espessura em 24 horas variando de 8% a 20%, para as diferentes faixas de densidades avaliadas ($0,80 - 1,10 \text{ g/cm}^3$) e espessuras de 9 e 16 mm, conforme norma EN 317 (1993). O valor médio observado para esta propriedade está dentro dos limites encontrados pelos autores, sendo o maior resultado analisado (20%) encontrado em painéis com a maior faixa de densificação ($0,90 - 1,00 \text{ g/cm}^3$) e menor teor de sólidos resinoso (9%).

Yousefi (2009) analisando fibras da palha de canola para produção de painéis MDF, avaliou o efeito do tempo de prensagem (4 e 6 minutos) e teor de resina (9 e 11%), observando valores médios de inchamento em espessura em 24 horas de 36,37 e 32,96% e 37,34 e 33,96% , respectivamente. Os painéis foram produzidos com resina uréia-formaldeído, densidade de $0,70 \text{ g/cm}^3$, 12 mm de espessura e avaliados conforme a norma DIN 68763 (1965).

Os valores médios para o inchamento em espessura em 2 horas e 24 horas, somente para os tratamentos com proporções de substituição da resina uréia-formaldeído por tanino, são apresentados na TABELA 22, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e parafina.

TABELA 22 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS (IE 2H) E 24 HORAS (IE 24H) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE MODIFICAÇÃO DA RESINA UF E TEORES DE PARAFINA

Resina	n	IE 2h (%)	IE 24h (%)
90% UF : 10% T	24	5,03 ^a	10,66 ^a
80% UF : 20% T	24	4,48 ^a	9,84 ^a
70% UF : 30% T	24	4,83 ^a	10,95 ^{ab}
60% UF : 40% T	24	5,90 ^b	14,10 ^b
Parafina	n	IE 2h (%)	IE 24h (%)
1% parafina	48	5,21 ^a	10,72 ^a
2% parafina	48	4,91 ^a	12,06 ^b

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios de inchamento em espessura, para o fator resina, em duas horas variaram entre 4,48% a 5,90% e 24 horas entre 9,84% a 14,10%. O efeito da resina para o inchamento em espessura em 2 e 24 horas, nos tratamentos com diferentes proporções de tanino, comprova que a adição de 40% de tanino à resina convencional aumenta significativamente os valores médios desta variável. Entretanto, percentuais de substituição de tanino em até 30% na resina convencional demonstraram comportamento igual estatisticamente e satisfatórios, sendo observada a mesma tendência para o inchamento em espessura 24 horas (ver ANCOVA - apêndice - TABELAS 54 e 55). Isso demonstra a relevância de se modificar a resina uréia-formaldeído em proporções de substituição de até 30% de tanino.

Os valores médios de inchamento em espessura, para o fator parafina, em duas horas foram 4,91% (2%) e 5,21% (1%) e 24 horas 12,06% (2%) e 10,72% (1%).

O efeito do teor de parafina para a variável inchamento em espessura em duas horas não foi significativo estatisticamente a 5% de significância (ANCOVA – apêndice – TABELA 54). Entretanto, houve diferença estatística nos tratamentos com diferentes níveis de parafina, indicando o efeito da adição de 2% de parafina após 24 horas influenciou negativamente os painéis, aumentando o inchamento nos tratamentos com diferentes proporções de tanino (ANCOVA – apêndice – TABELA

55).

A FIGURA 46 apresenta os valores médios de inchamento em espessura em 2 horas para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 63).

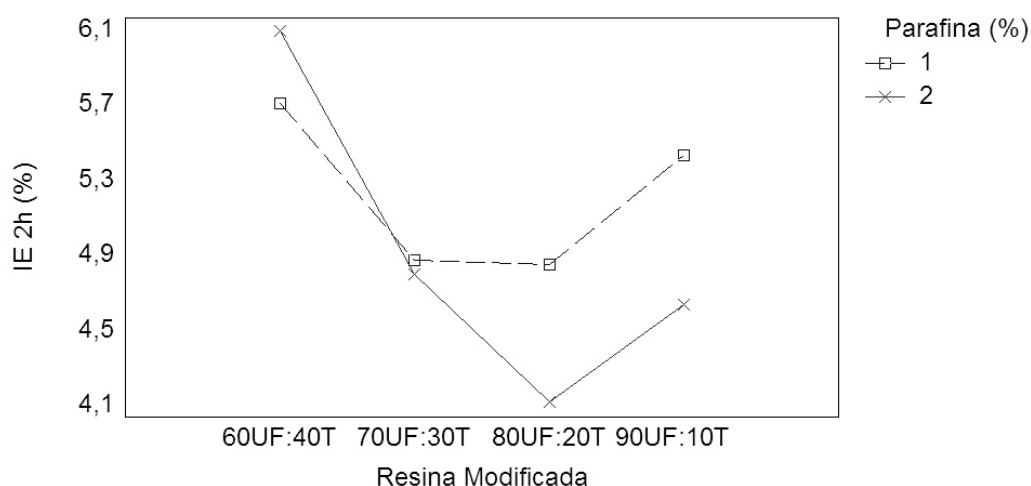


FIGURA 46 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de tanino na resina convencional uréia-formaldeído para a variável inchamento em espessura em duas horas não apresentou diferença estatisticamente significativa (ANCOVA – apêndice – TABELA 54).

Verifica-se uma tendência de aumento nos valores de inchamento em espessura dos painéis conforme ocorre um acréscimo na proporção de substituição da resina convencional por tanino vegetal.

Em relação à adição de parafina, percebe-se uma tendência de aumento da taxa de inchamento nos painéis com 1% de parafina e com adição de tanino em proporções inferiores a 30%, entretanto, na proporção de 40% o tratamento com 2% de parafina apresentou uma tendência superior ao inchamento.

A FIGURA 47 apresenta os valores médios de inchamento em espessura em 24 horas para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 64).

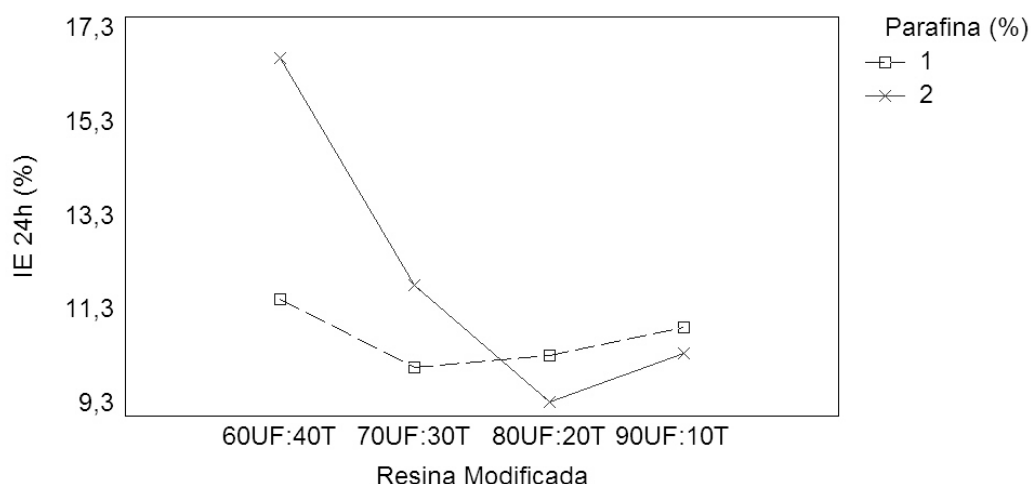


FIGURA 47 - VALORES MÉDIOS DE INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 24 HORAS PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de tanino na resina convencional uréia-formaldeído para a variável inchamento em espessura em 24 horas foi estatisticamente significativo (ANCOVA – apêndice – TABELA 55).

Através da análise da FIGURA 47 pode-se constatar um aumento nos valores médios do inchamento em espessura em 24 horas nos tratamentos com adição de 2% de parafina em proporções de substituição de tanino acima de 20%.

Em relação aos tratamentos com 1% de parafina verifica-se uma redução desta variável em proporções de substituição entre 10 e 30%, com aumento do inchamento na proporção de modificação em 40%.

A adição de 2% de parafina reduziu a taxa de inchamento dos painéis em proporções de modificação em até 20%, entretanto em níveis de substituição superiores a 20% ocorreu um aumento considerável desta variável.

4.3.3. Propriedades Mecânicas dos Painéis MDF

A determinação das propriedades mecânicas dos painéis de madeira é fundamental para direcionar seu emprego adequado, além de constatar se o produto apresenta os requisitos mínimos estabelecidos por normas que avaliam a qualidade dos painéis.

4.3.3.1. Resistência à tração perpendicular, arrancamento de parafuso topo e superfície

Os resultados observados a partir dos ensaios de resistência à tração perpendicular, arrancamento de parafuso topo e superfície são apresentados na TABELA 23, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e do fator parafina.

TABELA 23 - VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP), ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (APT) E ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (APS) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA

Resina	n	RTP (MPa)	APT (kgf)	APS (kgf)
100% MUF	12	0,43 ^c	84,39 ^c	104,45 ^c
100% TF	12	0,35 ^{bc}	76,87 ^{bc}	83,45 ^{ab}
100% UF	12	0,39 ^{bc}	79,30 ^{bc}	99,07 ^{bc}
90% UF : 10% T	24	0,36 ^{bc}	77,60 ^{bc}	92,95 ^{bc}
80% UF : 20% T	24	0,34 ^{bc}	71,28 ^{bc}	92,08 ^{bc}
70% UF : 30% T	24	0,32 ^{ab}	70,52 ^b	91,19 ^{abc}
60% UF : 40% T	24	0,25 ^a	59,12 ^a	80,16 ^a
Parafina	n	RTP (MPa)	APT (kgf)	APS (kgf)
1% parafina	60	0,41 ^b	81,56 ^b	103,04 ^b
2% parafina	72	0,28 ^a	66,75 ^a	80,77 ^a

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Bonferroni.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios de resistência à tração perpendicular para o fator resina variaram entre 0,25 MPa a 0,43 MPa e para o efeito da adição de parafina variaram de 0,28 MPa a 0,41 MPa. De acordo com os resultados apresentados na TABELA

23, verifica-se a existência de diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos avaliados (ANCOVA – apêndice – TABELA 47).

Os tratamentos compostos pelas resinas modificadas com proporções de substituição entre 10%, 20% e 30% de tanino apresentaram comportamento estatisticamente igual às resinas convencionais (UF, TF). Entretanto, o tratamento com a resina convencional modificada com 40% de tanino apresentou valores médios semelhantes apenas a modificação com 30% de tanino.

Através da análise dos resultados observados pode-se constatar o efeito positivo da modificação da resina convencional em proporções de substituição do tanino em até 30%, sem haver alteração desta propriedade. Nos tratamentos com proporções de substituição entre 10 e 20% foi observado comportamento semelhante à resina melamina-uréia-formaldeído, sendo considerada uma resina de uso intermediário com resistência intermediária à umidade.

O efeito do teor de parafina para a variável resistência à tração perpendicular foi estatisticamente significativo a 5% de significância (ANCOVA – apêndice – TABELA 47).

Ainda em relação ao teor de parafina os valores médios desta propriedade visualizada na TABELA 23 foram superiores nos tratamentos com adição de 1% de parafina, o que seria esperado visto que a adição de emulsão de parafina em proporções superiores a 1% pode reduzir as propriedades de adesão e resistência dos painéis.

A provável justificativa para a redução da resistência mecânica observada pode estar relacionada à possível interferência da camada de parafina aplicada formando um impedimento para a composição das ligações moleculares (pontes metálicas e etílicas) que ocorrem durante o processo de polimerização da resina e consolidação do painel de fibras. Este fato se deve ao processo de aplicação da parafina ter ocorrido anteriormente a encolagem das fibras. Pois de acordo com Maloney (1993), proporções de parafina inferiores ou iguais a 1% possui uma baixa ou nenhuma influência sobre as propriedades de resistência dos painéis.

A norma EN 622-5 (2006) tem como requisito uma resistência mínima do painel de 0,55 MPa, comparado aos valores médios observados nos tratamentos avaliados nenhum apresentou resistência necessária para atender as exigências desta norma.

As diferenças encontradas entre os resultados observados e os requisitos

normativos requeridos, podem ser justificadas pela grande dificuldade de controle rigoroso do processo de produção dos painéis MDF em escala piloto. A dificuldade inicial foi referente à qualidade das fibras doadas para a pesquisa, onde através de uma simples análise visual pode-se contatar um grau elevado de impurezas (resíduos de cascas, madeira e MDF). Também pode-se observar uma elevada proporção de feixes de fibras. Durante a etapa de aplicação da parafina e encolagem das fibras verificou-se uma grande dificuldade em obter uma distribuição homogênea destes insumos, havendo a formação de grumos de fibras. E por último, a adequação do processo de prensagem em escala piloto sem a utilização de um ciclo de prensagem adequado.

A resistência à tração perpendicular encontrada por Eleotério (2000) analisando o mesmo teor de resina e faixa de densidade, variaram entre 0,17 MPa a 0,22 MPa, sendo muito inferiores aos observados neste estudo. Os painéis apresentavam 16 mm de espessura, densidade de 0,66 g/cm³, 8% de sólido resinoso, conforme norma EN 319 (1993).

Entretanto Belini (2007), avaliando painéis MDF produzidos sob diferentes condições de desfibramento da madeira de eucalipto, encontrou resultados para resistência à tração perpendicular variando entre 1,36 MPa a 2,12 MPa, superiores aos observados nesta pesquisa, fato esperado devido a maior resistência dos MDF produzidos com eucalipto. Os painéis apresentavam 18,9 mm de espessura, densidade de 0,69 g/cm³, 8% de sólido resinoso, conforme norma ABNT NBR 15316-3 (2006).

Em estudo desenvolvido por Campos & Lahr (2004), os autores constataram a maior resistência à tração perpendicular em MDFs produzidos com fibras de eucalipto (0,68 MPa) versus fibras de pinus (0,64 MPa), entretanto a resistência encontrada nos painéis de pinus foi superior à observada nesta pesquisa. Esse comportamento distinto pode ser atribuído a fatores relacionados principalmente à diferença de espessura e densidade dos painéis, além da utilização de parâmetros do processo diferenciado (temperatura da prensa, tempo de prensagem, ciclo de prensagem, etc). Os painéis avaliados pelos autores apresentaram as seguintes características 10 mm de espessura, densidade não informada, teor de resina UF de 8%, conforme norma EN 319 (1993).

Li et al. (2009) em estudo preliminar, encontraram valores médios de resistência à tração perpendicular variando entre 0,058 MPa a 0,87 MPa para

painéis MDF de pinus produzidos com fibras de *Pinus palustris* e adesivo à base de proteína de soja, tendo como variáveis do processo o tempo de prensagem (1,6; 5; 10; 15; 18,4 minutos), temperatura da prensa (136; 150; 170; 190; 203,6°C) e teor de umidade do colchão (9,9; 15; 22,5; 30; 30,5%). Este fato comprova a importância dos parâmetros de prensagem versus teor de umidade das fibras nesta propriedade dos painéis que está intimamente relacionada com o tipo de adesivo utilizado. Os painéis foram produzidos com 3,2 mm de espessura, densidade aparente de 0,74 g/cm³, conforme a norma ASTM D 1037 (1999).

Em relação aos resultados observados para painéis confeccionados em linha de produção industrial, o estudo desenvolvido por Torquato (2008) com painéis MDF constituídos por fibras de pinus e eucalipto, densidades variando entre 0,69 a 0,76 g/cm³ e 15 mm de espessura, foram encontrados valores médios para resistência a tração perpendicular variando entre 0,30 MPa a 0,53 MPa, conforme norma EN 319 (1993). Pode-se constatar que de acordo com os requisitos da norma europeia nenhum dos painéis avaliados pela autora atenderam as exigências mínimas de 0,55 MPa, apresentando valores de resistência semelhantes aos observados neste estudo.

Os valores médios de resistência ao arrancamento de parafuso topo e superfície para o fator resina variaram entre 59,12 kgf a 84,39 kgf e 80,16 kgf a 104,45 kgf, respectivamente. Já avaliando a resistência ao arrancamento de parafuso topo e superfície pelo efeito da adição de diferentes níveis de parafina os valores médios variaram de 66,75 kgf a 81,56 kgf e 80,77 kgf a 103,04 kgf, respectivamente. De acordo com os resultados apresentados na TABELA 23, verifica-se a existência de diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos (ANCOVA – apêndice – TABELA 48 e 49).

Em relação ao arrancamento de parafuso topo os tratamentos compostos pelas resinas modificadas em proporções de substituição entre 10% e 20% de tanino apresentaram comportamento estatisticamente igual às resinas convencionais MUF, UF e TF. Entretanto, o tratamento com a resina convencional modificada com 30% de tanino apresentou resultados semelhantes apenas às resinas convencionais UF e TF.

Em análise ao arrancamento de parafuso superfície observa-se que os tratamentos compostos pelas resinas modificadas em proporções de substituição entre 10%, 20% e 30% de tanino apresentaram comportamento estatisticamente

igual às resinas convencionais MUF, UF e TF.

Os desempenhos observados para as resinas modificadas com proporções de substituição do tanino em até 30% foram positivos, para as variáveis relacionadas ao arrancamento de parafuso, indicando o possível uso do tanino como elemento modificador da resina uréia-formaldeído, sem haver alterações nas propriedades avaliadas.

Em termos de menor resistência, os tratamentos com a resina convencional modificada com 40% de tanino apresentaram os menores valores relacionados ao arrancamento de parafuso considerando o topo e a face dos painéis.

Através da análise dos resultados pode-se constatar a influência direta dos valores de resistência ao arrancamento de parafuso topo com a baixa densidade encontrada nas camadas internas dos painéis observadas no perfil de densidade, explicado pela localização do parafuso no ensaio de topo estar direcionado exclusivamente no centro da região lateral do painel.

Pois de acordo com Maloney (1993), existe uma correlação significativa e positiva entre a densidade e as propriedades mecânicas dos painéis MDF, sendo que a densidade mínima é extremamente importante quanto a resistência à tração perpendicular e ao arrancamento de parafuso

Da mesma forma pode-se confirmar a forte relação existente entre os elevados valores de densidade observada nas camadas externas dos painéis com os valores médios encontrados para a variável arrancamento de parafuso superfície, devido principalmente ao gradiente de densidade formado durante o processo de prensagem, ocorrendo uma maior densificação das camadas externas dos painéis.

Levando-se em consideração que o ensaio de resistência ao arrancamento de parafuso no sentido topo e superfície foi efetuado de acordo com os procedimentos preconizados pela norma ABNT NBR 15316-3 (2006), os resultados observados não foram comparados com requisitos da Norma NBR 15316-2 (2006) devido a inexistência de valores mínimos de resistência para estes ensaios.

Em busca de literatura para referencial comparativo, pode-se citar a investigação desenvolvida por Ye et al. (2007) avaliando o efeito de diferentes misturas de fibras (pinus x palha de arroz x palha de trigo) e teores de resina (6%, 9% e 12%) uréia-formaldeído em painéis MDF, encontrando valores médios de resistência ao arrancamento de parafuso superfície variando entre 99,61 kgf a 142,03 kgf e para o topo entre 88,62 a 147,5 kgf, resultados superiores ao

observados nesta pesquisa. Os painéis MDF foram produzidos com as seguintes características: 8% de resina uréia-formaldeído, 12,5 mm de espessura, densidade de 0,75 g/cm³, conforme norma ASTM D 1037 (1996).

Akgul & Çamlıbel (2008) pesquisando sobre a viabilidade de utilização da espécie *rhododendron* em diferentes proporções de mistura (0, 25, 50 e 75%) como fonte alternativa as espécies testemunhas (misturas de fibras de pinus e carvalho sem controle) utilizadas para produção industrial de painéis MDF na Turquia, encontraram valores médios para o arrancamento de parafuso superfície variando entre 122 kgf a 127 kgf. Sendo considerado um desempenho superior aos observados nesta pesquisa, provavelmente por se tratar de um novo material (fibras) com características distintas e aos painéis apresentarem uma maior densificação. Características dos MDF produzidos: 11% de resina uréia-formaldeído, 1% de parafina, 18,0 mm de espessura, densidade de 0,73 g/cm³, conforme norma ASTM D 1037 (1994).

Belini (2007) avaliando painéis MDF produzidos sob diferentes condições de desfibramento da madeira de eucalipto encontrou resultados para resistência ao arrancamento de parafuso topo variando entre 107 kgf a 149 kgf, e para superfície variando entre 96 kgf a 141 kgf. Os painéis apresentavam as seguintes características: 18,9 mm de espessura, densidade de 0,69 g/cm³, 8% de sólido resinoso, conforme norma ABNT NBR 15316-3 (2006). De modo geral, a resistência mecânica de painéis MDF constituídos por fibras de eucalipto são superiores aos de pinus, fato relacionado principalmente as fibras de folhosas serem mais curtas e com parede celular mais espessa.

Os valores médios de resistência à tração perpendicular, arrancamento de parafuso topo e superfície, somente para os tratamentos com proporções de substituição da resina uréia-formaldeído por tanino, são apresentados na TABELA 24, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e do fator parafina.

TABELA 24 - VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP), ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (APT) E ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (APS) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE RESINA MODIFICADA E TEORES DE PARAFINA

Resina	n	RTP (MPa)	APT (kgf)	APS (kgf)
90% UF : 10% T	24	0,36 ^b	77,05 ^b	92,57 ^b
80% UF : 20% T	24	0,34 ^b	71,30 ^b	92,13 ^b
70% UF : 30% T	24	0,32 ^b	71,39 ^b	91,87 ^b
60% UF : 40% T	24	0,25 ^a	58,76 ^a	79,92 ^a
Parafina	n	RTP (MPa)	APT (kgf)	APS (kgf)
1% parafina	48	0,39 ^b	77,89 ^b	100,90 ^b
2% parafina	48	0,25 ^a	61,36 ^a	77,35 ^a

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Para resistência à tração perpendicular, os valores médios variaram entre 0,25 MPa a 0,36 MPa, para o fator resina, nos tratamentos com a resina convencional modificada. Em relação à resistência ao arrancamento de parafuso topo os valores médios variaram entre 58,76 kgf a 77,05 kgf e para superfície entre 79,92 kgf a 92,57 kgf. Através da análise de covariância pode-se verificar que houve diferença estatisticamente significativa entre os resultados observados para todas as variáveis avaliadas na TABELA 23 (ver ANCOVA - apêndice - TABELAS 56, 57 e 58).

De modo geral, as três variáveis analisadas apresentaram o mesmo comportamento, onde não foi observada diferença estatística entre os níveis de substituição da resina convencional pelo tanino em proporções de até 30%. Entretanto, o tratamento com 40% de tanino apresentou a menor resistência para todas variáveis analisadas.

Pode-se afirmar que existe a viabilidade de modificação da resina convencional (UF) pela substituição do tanino em proporções de até 30%, obtendo-se resultados satisfatórios para o uso dos painéis MDF.

Os valores médios referentes à resistência à tração perpendicular, arrancamento de parafuso topo e superfície, avaliando os níveis de parafina, foram de 0,25 MPa (2%) e 0,39 MPa (1%); 61,36 kgf (2%) e 77,89 kgf (1%); 77,35 kgf (2%) e 100,90 kgf (1%), respectivamente.

Novamente percebe-se o mesmo comportamento para as três variáveis analisadas, onde foi notada diferença estatisticamente significativa entre os níveis de parafina utilizada (ANCOVA – apêndice – TABELA 56, 57 e 58). Onde a adição de 2% de parafina influenciou negativamente a resistência dos painéis, reduzindo os valores médios observados para as três variáveis.

A FIGURA 48 apresenta os valores médios de resistência à tração perpendicular para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 65).

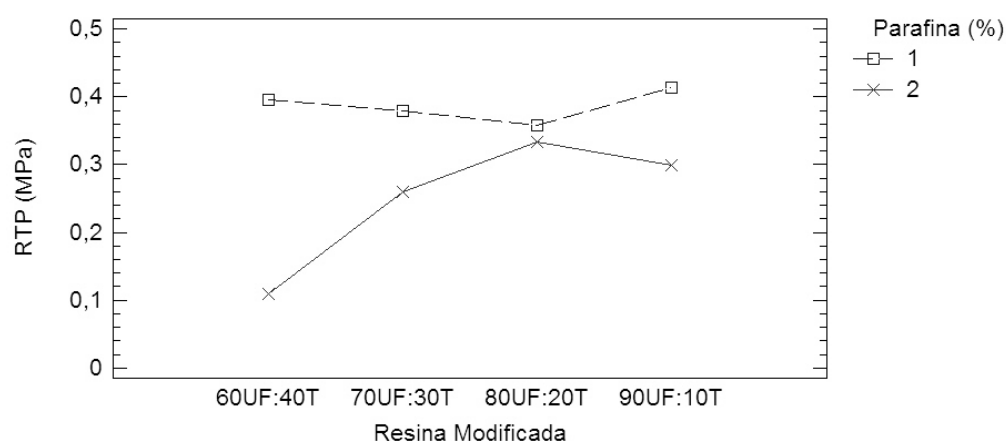


FIGURA 48 - VALORES MÉDIOS DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de tanino na resina convencional uréia-formaldeído para a variável resistência à tração perpendicular foi estatisticamente significativo (ANCOVA – apêndice – TABELA 56).

Através da análise dos resultados observados com adição de 1% de parafina, pode-se observar uma tendência de redução nos valores de resistência entre os tratamentos com 10 e 20% de tanino, entretanto, em tratamentos com maiores proporções de modificação fica evidente uma tendência de aumento da resistência dos painéis.

Em relação aos tratamentos com 2% de parafina verifica-se um comportamento inverso aos observados em 1%, havendo uma tendência de

aumento desta variável em tratamentos com proporções de substituição do tanino pela resina convencional entre 10 e 20%, com redução da resistência em proporções de modificação superiores a 20%.

Pode-se afirmar que a presença de 2% de parafina reduziu consideravelmente a resistência à tração perpendicular dos painéis.

A FIGURA 49 apresenta os valores médios de resistência ao arrancamento de parafuso topo para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 66).

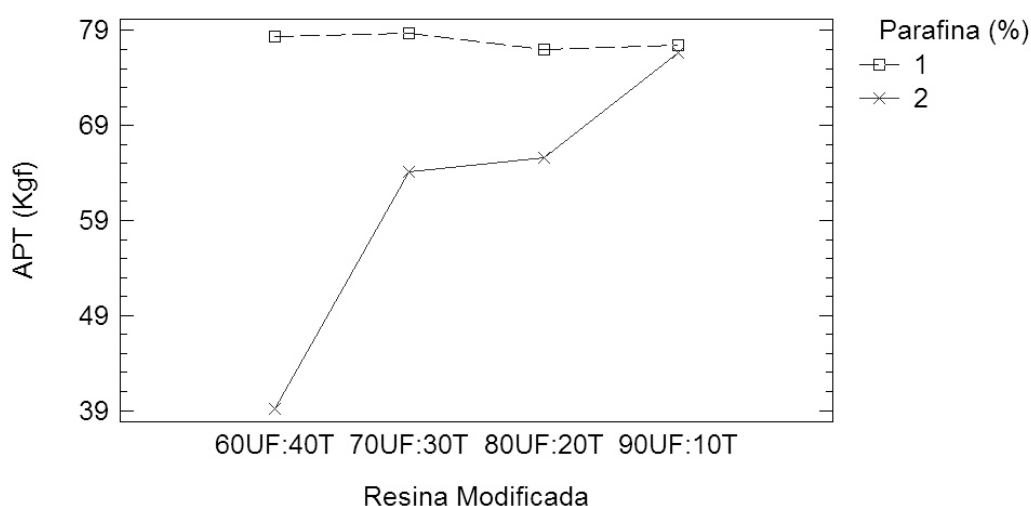


FIGURA 49 - VALORES MÉDIOS DO ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO (APT) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de tanino para modificação da resina convencional uréia-formaldeído avaliando a variável resistência ao arrancamento de parafuso topo foi estatisticamente significativo (ANCOVA – apêndice – TABELA 57).

Através da análise dos resultados observados com adição de 1% de parafina, pode-se observar uma tendência sutil de aumento dos valores de resistência nos tratamentos com proporções de modificação acima de 20% de

tanino.

Em relação aos tratamentos com 2% de parafina verifica-se uma forte tendência a redução dos valores da variável analisada conforme aumentaram-se as proporções de modificação da resina convencional (UF) com tanino vegetal.

Pode-se afirmar que a presença de 2% de parafina reduziu consideravelmente a resistência ao arrancamento de parafuso considerando o topo dos painéis, principalmente quando são adicionadas maiores proporções de tanino para modificação da resina convencional.

A FIGURA 50 apresenta os valores médios de resistência ao arrancamento de parafuso superfície para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 67).

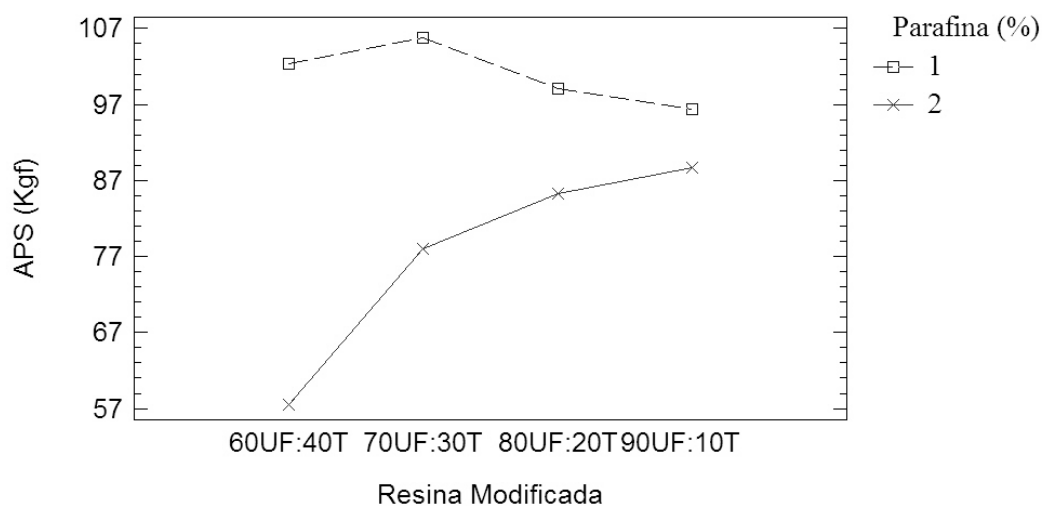


FIGURA 50 - VALORES MÉDIOS DO ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE (APS) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de tanino para modificação da resina convencional uréia-formaldeído avaliando a variável resistência ao arrancamento de parafuso superfície foi estatisticamente significativo (ANCOVA – apêndice – TABELA 58).

Através da análise dos resultados apresentados com adição de 1% de parafina, pode-se observar uma tendência de aumento dos valores de resistência nos tratamentos com proporções de modificação entre 10% e 30% de tanino, entretanto, no tratamento com 40% de tanino nota-se uma redução considerável nesta propriedade.

Nos tratamentos com 2% de parafina verifica-se uma redução expressiva desta variável, pois com o aumento das proporções de modificação da resina convencional (UF) por tanino ocorreu uma redução significativa da resistência ao arrancamento de parafuso na superfície dos painéis MDF.

Pode-se afirmar que a presença de 2% de parafina reduziu consideravelmente a resistência ao arrancamento de parafuso considerando a superfície dos painéis, principalmente quando são adicionadas maiores proporções de tanino para modificação da resina convencional.

4.3.3.2. Módulo de Ruptura e Módulo de elasticidade

Os valores médios para o módulo de ruptura e módulo de elasticidade são apresentados na TABELA 25, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e fator parafina.

TABELA 25 - VALORES MÉDIOS DE MÓDULO DE RUPTURA (MOR) E MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA OS FATORES TIPOS DE RESINA E TEORES DE PARAFINA

Resina	n	MOR (MPa)	MOE (MPa)
100% MUF	9	26,87 ^c	2120,9 ^b
100% TF	9	23,71 ^{bc}	2134,0 ^b
100% UF	9	25,61 ^c	1884,9 ^{ab}
90% UF : 10% T	18	23,19 ^{bc}	1916,6 ^{ab}
80% UF : 20% T	18	25,48 ^c	2050,5 ^b
70% UF : 30% T	18	21,20 ^{ab}	1957,9 ^b
60% UF : 40% T	18	19,19 ^a	1758,7 ^a
Parafina	n	MOR (MPa)	MOE (MPa)
1% parafina	45	25,72 ^b	2021,1 ^b
2% parafina	54	21,49 ^a	1928,5 ^a

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Bonferroni.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os valores médios referentes ao módulo de ruptura e módulo de elasticidade, para o fator resina, variaram entre 19,19 MPa a 26,87 MPa e 1758,73 MPa a 2134,02 MPa, respectivamente. A análise de variância, para o efeito resina, avaliando as variáveis módulo de ruptura e módulo de elasticidade foi estatisticamente significativa a 5% de significância (ver ANCOVA – apêndice – TABELA 52 e 53).

Nota-se a partir dos resultados para a variável módulo de ruptura que os tratamentos com proporções de substituição do tanino entre 10 e 20% apresentaram-se estatisticamente semelhantes as resinas convencionais (UF, MUF, TF) e superiores às demais modificações. O tratamento com 30% de modificação mostrou-se similar à resina convencional tanino-formaldeído e às resinas modificadas a proporções de 10 e 40% de tanino. Sendo o tratamento com adição de 40% de tanino o que apresentou o menor resultado de resistência observado quando comparado aos demais tratamentos avaliados.

Em relação ao módulo de ruptura, pode-se afirmar que percentuais de modificação da resina UF com até 20% de tanino mantém esta propriedade inalterada e satisfatória em comparação ao desempenho observado para as resinas

convencionais MUF e UF.

Através da análise dos resultados observados pode-se constatar o efeito positivo da modificação da resina convencional em proporções de substituição do tanino em até 30%, sem haver alteração desta propriedade. Nos tratamentos com proporções de substituição entre 10 e 20% foi observado comportamento semelhante à resina melamina-uréia-formaldeído, sendo considerada uma resina de uso intermediário com certa resistência a umidade.

Para os resultados de módulo de elasticidade, observa-se que os tratamentos com proporções de substituição do tanino em 20% e 30% apresentaram resultados superiores aos tratamentos com proporções de substituição em 10% e 40% e estatisticamente iguais as resinas convencionais (MUF e TF) avaliadas. Entretanto, o tratamento com 40% de modificação mostrou-se estatisticamente semelhante apenas a resina UF e sua modificação com 10% de tanino, onde foi observado o menor resultado.

Em geral, para a variável módulo de elasticidade, pode-se considerar que proporções de modificação da resina convencional UF com até 30% de tanino são viáveis e demonstram comportamento semelhante às resinas MUF e TF, de uso intermediário e estrutural, respectivamente. Todos os tratamentos com as resinas modificadas também apresentaram comportamento estatisticamente semelhante à resina convencional uréia-formaldeído.

O efeito do teor de parafina para as variáveis módulo de ruptura e módulo de elasticidade foram estaticamente significativos ao nível de 5% de significância (ANCOVA – apêndice – TABELAS 50 e 51).

Os valores médios de MOR e MOE, levando-se em consideração o efeito do teor de parafina, observados na TABELA 25, foram superiores nos tratamentos com adição de apenas 1% de parafina, o que seria esperado, pois de acordo com Maloney (1993), a adição da emulsão de parafina em teores de até 1% não influencia negativamente nas propriedades relacionadas à resistência em painéis.

A variação dos resultados de flexão estática observados possui uma forte relação com os perfis de densidade observados, pois de acordo com pesquisadores renomados na área de painéis de madeira (Moslemi, 1974; Iwakiri, 1989; Maloney, 1993) a formação do gradiente de densidade, gerando uma maior densificação na superfície dos painéis (camadas externas) e menor densificação nas camadas internas, favorece a obtenção de maiores valores de MOR e MOE.

Em referência ao requisito exigido pela norma EN 622-5 (2006), para o módulos de ruptura (20 MPa), os painéis produzidos com as resinas convencionais e as modificações com até 30% de tanino apresentaram resultados superiores, entretanto, o tratamento com a resina UF modificada com 40% de tanino, devido a baixa resistência mecânica, não apresentou o requisito mínimo especificado para esta propriedade.

Nos próximos parágrafos serão discutidas algumas investigações de grande relevância desenvolvidas no Brasil e no mundo a título de referencial comparativo ao presente estudo desenvolvido.

Ye et al. (2007) observaram resultados para o módulo de ruptura similares aos encontrados neste estudo, avaliando o efeito de diferentes misturas de fibras (pinus x palha de arroz x palha de trigo) e teores de resina (6%, 9% e 12%) uréia-formaldeído em painéis MDF, onde os valores médios avaliados variaram de 19,23 MPa a 25,61 MPa. Entretanto, para o módulo de elasticidade, os valores médios máximos de resistência observados pelos autores foram inferiores aos do presente experimento, variando entre 1888,6 MPa (mínimo) a 2504,6 MPa (máximo). Os painéis MDF produzidos pelo estudo de Ye et al. (2007) possuíam as seguintes características: 8% de resina uréia-formaldeído, 12,5 mm de espessura, densidade de 0,75 g/cm³, conforme norma ASTM D 1037 (1996).

Uma tendência superior de resistência foi notada para os resultados de módulo de ruptura (32 MPa a 40MPa) e módulo de elasticidade (2750MPa a 3200MPa) encontrados por Akgul & Çamlıbel (2008), avaliando painéis MDF produzidos com fibras de Rododendro em diferentes proporções de mistura (0, 25, 50 e 75%) com fibras de pinus e carvalho. Os painéis foram produzidos com as seguintes características: 11% de resina uréia-formaldeído, 1% de parafina, 18,0 mm de espessura, densidade de 0,73 g/cm³, conforme norma ASTM D 1037 (1994). Este fato se deve provavelmente a natureza diferenciada das fibras avaliadas, elevado teor de resina e densidade aparente, além do uso de normas diferentes para avaliação das propriedades dos painéis.

Da mesma maneira que os observados por Belini (2007) avaliando painéis MDF de eucalipto produzidos sob diferentes condições de desfibramento, encontrando resultados para MOR variando entre 31,4 MPa a 36,1 MPa, e para MOE variando entre 3662 MPa a 3776 MPa. Os painéis foram produzidos de acordo com as seguintes características: 18,9 mm de espessura, densidade de 0,69 g/cm³,

8% de sólido resinoso, conforme norma ABNT NBR 15316 (2006).

Em relação a resultados analisados para painéis confeccionados em linha de produção industrial, Torquato (2008) avaliando painéis MDF de pinus e eucalipto, com densidade aparente variando entre 0,69 a 0,76 g/cm³ e 15 mm de espessura, encontrou valores médios para MOR variando entre 30,45 MPa a 42,46 MPa e para o MOE variando entre 2886,8 MPa a 3312,3 MPa, conforme norma EN 310 (1993).

Entretanto, Eleotério (2000) analisando o mesmo teor de resina e faixa de densidade, observou valores médios para MOR variando entre 13,12 MPa a 19,63 MPa, sendo consideravelmente inferiores aos observados neste estudo, e para MOE variando entre 2,16 GPa a 2,59 GPa, superiores ao MDF avaliados. O autor produziu painéis MDF com as seguintes características: 16 mm de espessura, densidade de 0,66 g/cm³, 8% de sólido resinoso, 1% de parafina, conforme norma EN 310 (1993).

Xing et al. (2007b) avaliando o efeito da refinação termomecânica nas propriedades de painéis MDF produzidos a partir da casca de pinheiro negro (*Picea mariana*), utilizando como parâmetros do processo o tempo de retenção para o preaquecimento dos cavacos (3, 5 e 7 minutos) e a pressão de vapor do refinador (6, 9 e 12 bar), encontraram valores médios de MOR variando entre 15,2 MPa a 23,2 MPa, e para o MOE variando entre 1306 MPa a 2430 MPa, tendo como características relevantes dos painéis: densidade nominal 0,95 g/cm³, 12% de sólidos de resina uréia-formaldeído, 12 mm de espessura, conforme as normas ASTM D 1037 (2001) e ANSI A208.2 (2002). Levando-se em consideração a alta densificação dos painéis os resultados observados pelos autores foram muito inferiores ao do presente estudo, principalmente por se tratarem de fibras da casca de conífera que proporciona um comportamento diferenciado das fibras de madeira, apresentando elevados teores de extrativos podendo influenciar negativamente no processo de cura da resina e nas propriedades mecânicas, como ficou evidenciado com esta pesquisa.

Estudo de grande relevância desenvolvido por Nourbakhsh et al. (2010), avaliando as propriedades de painéis MDF produzidos sob diferentes misturas de fibras virgens de *Populus deltoides* com fibras de papel jornal usado e três tempos de prensagem (3, 4 e 5 minutos), encontraram valores médios de MOR variando entre 16,64 MPa a 27,99 MPa, e para o MOE variando entre 2355 MPa a 2880 MPa, tendo como características relevantes dos painéis: densidade nominal 0,75 g/cm³, 10% de sólidos de resina uréia-formaldeído, 10 mm de espessura, conforme a

norma EN 310 (1993). Os autores encontraram a viabilidade de utilização de um tempo de prensagem intermediário e uma mistura com 30% de fibras virgens nas camadas externas e 70% de fibras de jornal velho na camada interna dos painéis gerando as melhores resistências a flexão estática. Em comparação ao presente estudo pode-se observar que muitas variáveis intrínsecas à fonte de matéria-prima e parâmetros do processo influenciam nas propriedades mecânicas dos painéis MDF.

Os valores médios para o módulo de ruptura e módulo de elasticidade, somente para os tratamentos com proporções de substituição da resina uréia-formaldeído por tanino, são apresentados na TABELA 26, onde pode-se verificar o efeito do fator resina e do fator parafina.

TABELA 26 - VALORES MÉDIOS DE MÓDULO DE RUPTURA (MOR) E MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA OS FATORES PROPORÇÕES DE MODIFICAÇÃO DA RESINA UF E TEORES DE PARAFINA

Resina	n	MOR (MPa)	MOE (MPa)
90% UF : 10% T	18	23,46 ^{bc}	1935,2 ^b
80% UF : 20% T	18	25,40 ^c	2041,37 ^b
70% UF : 30% T	18	21,65 ^{ab}	1991,1 ^b
60% UF : 40% T	18	19,21 ^a	1758,03 ^a
Parafina	n	MOR (MPa)	MOE (MPa)
1% parafina	36	24,76 ^b	1994,96 ^b
2% parafina	36	20,10 ^a	1867,88 ^a

* Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste Tukey.

FONTE: A AUTORA (2010).

Para o módulo de ruptura os valores médios variaram entre 19,21 MPa a 25,40 MPa e para o módulo de elasticidade entre 1758,03 MPa a 2041,37 MPa, avaliando-se o efeito do fator resina, apenas nos tratamentos com a resina convencional modificada. Através da análise de covariância pode-se verificar que houve diferença estatisticamente significativa entre os resultados observados para todas as variáveis avaliadas na TABELA 26 (ver ANCOVA - apêndice - TABELAS 59 e 60).

O tratamento com a resina UF modificada com 20% de tanino foi o que apresentou o maior valor médio para o módulo de ruptura sendo estatisticamente

semelhante à resina modificada com 10% de tanino. Entretanto, o tratamento com 40% de tanino apresentou o resultado menos satisfatório, sendo estatisticamente semelhante à resina modificada com 30% de tanino. Os tratamentos com as resinas modificadas entre 10 e 30% de tanino apresentaram resultados semelhantes estatisticamente.

Em relação ao módulo de elasticidade, pode-se afirmar que proporções de modificação da resina convencional (UF) com até 30% de tanino não alteraram os valores médios de resistência observados para esta variável, sendo os resultados estatisticamente iguais. Apenas a modificação com 40% de tanino não se mostrou adequada para manutenção da resistência dos painéis MDF produzidos.

Com base nos resultados encontrados, pode-se afirmar que a modificação da resina convencional nas proporções de substituição em até 30% de tanino torna-se viável para a produção de painéis MDF, levando-se em consideração apenas o efeito da resina.

Os valores médios referentes ao módulo de ruptura e módulo de elasticidade foram de 20,10 MPa (2%) a 24,06 MPa (1%), 1867,88 MPa (2%) a 1994,96 MPa (1%), respectivamente, avaliando-se o efeito do fator parafina, apenas nos tratamentos com a resina convencional modificada.

Através da análise do efeito da parafina nota-se o mesmo comportamento para as duas variáveis analisadas, onde foi constatada a diferença estatisticamente significativa entre os níveis de parafina empregados (ANCOVA – apêndice – TABELAS 59 e 60). A adição de 2% de parafina influenciou de forma negativa na resistência dos painéis, reduzindo os valores médios observados para as duas variáveis analisadas.

A FIGURA 51 apresenta os valores médios de módulo de ruptura, para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 68)

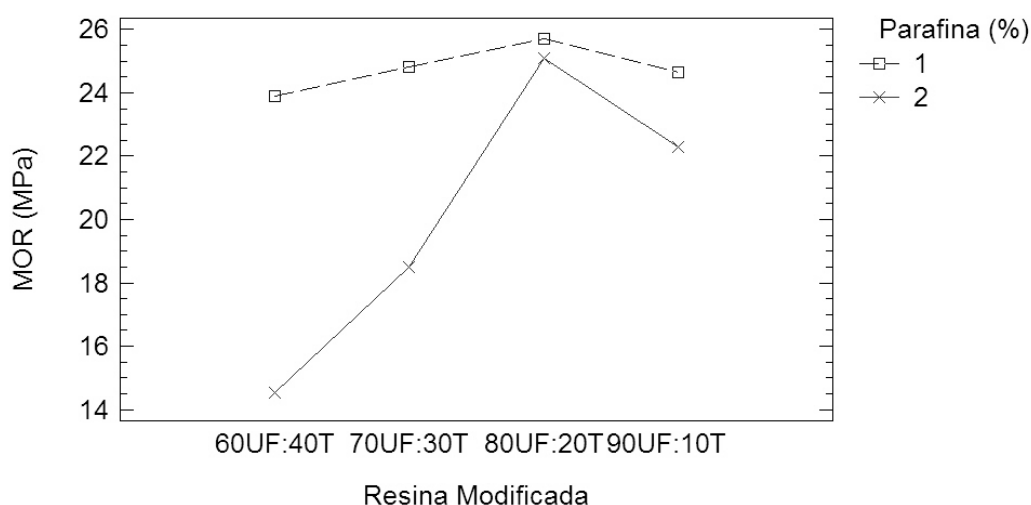


FIGURA 51 - VALORES MÉDIOS DO MÓDULO DE RUPTURA (MOR) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA)

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de tanino para modificação da resina convencional uréia-formaldeído avaliando a variável módulo de ruptura foi estatisticamente significativo a 5% de significância (ANCOVA – apêndice – TABELA 59).

Através da análise dos resultados observados, com adição de 1% de parafina, pode-se notar uma tendência sutil de aumento dos valores de resistência nos tratamentos com as resinas modificadas em proporções de tanino entre 10 e 20%. Entretanto, nos tratamentos com resinas modificadas em proporções de tanino acima de 20% nota-se uma tendência evidente de redução dos valores médios para o módulo de ruptura.

Em relação aos tratamentos com 2% de parafina verifica-se a mesma tendência observada para os tratamentos com 1% de parafina, contudo, as diferenças são mais acentuadas no que se refere à redução dos valores médios do módulo de ruptura.

Pode-se afirmar que a presença de 2% de parafina reduziu consideravelmente a resistência do módulo de ruptura, principalmente quando são adicionadas proporções de tanino acima de 20% para modificação da resina convencional uréia-formaldeído.

A FIGURA 52 apresenta os valores médios de módulo de elasticidade, para as interações das diferentes proporções de substituição da resina convencional por tanino vegetal e teores de parafina utilizados na constituição dos painéis MDF (os valores médios podem ser observados no apêndice TABELA 70).

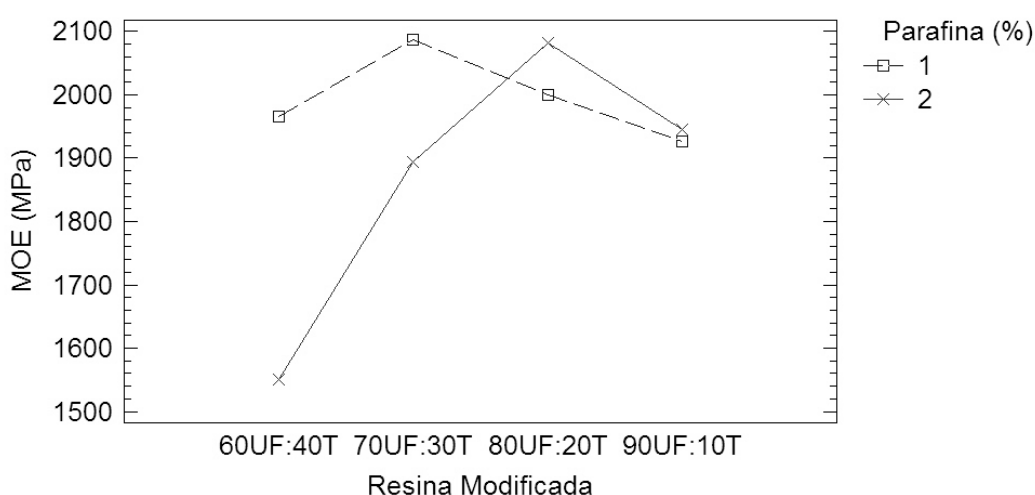


FIGURA 52. VALORES MÉDIOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA OS FATORES PRINCIPAIS (PROPORÇÃO DE RESINA X TEOR DE PARAFINA).

FONTE: A AUTORA (2010).

O efeito da interação teor de parafina versus proporção de tanino para modificação da resina convencional uréia-formaldeído avaliando a variável módulo de elasticidade foi estatisticamente significativa a 5% de significância (ANCOVA – apêndice – TABELA 60).

Através da análise dos resultados observados, com adição de 1% de parafina, pode-se observar uma tendência ao aumento dos valores de módulo de elasticidade nos tratamentos com as resinas modificadas em proporções de tanino entre 10 e 30%. Entretanto, nos tratamentos com resinas modificadas em proporções entre 30 e 40% nota-se uma tendência inversa, evidenciando uma redução nos valores médios para esta variável.

Em relação aos tratamentos com 2% de parafina, verifica-se uma tendência de aumento da resistência desta variável para modificação da resina convencional em proporções de tanino entre 10 e 20%, contudo, em proporções de substituição

do tanino entre 20 e 40% ocorreu uma redução significativa dos valores médios de módulo de elasticidade.

Pode-se afirmar que a presença de 2% de parafina reduziu consideravelmente a resistência do módulo de elasticidade em proporções de tanino acima de 20% para a modificação da convencional resina uréia-formaldeído.

Através dos resultados encontrados pode-se constatar a viabilidade de utilização da resina convencional uréia-formaldeído modificada com proporções de tanino em até 30%, porém com adição de apenas 1% de parafina.

4.4. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas e nos resultados avaliados durante o desenvolvimento desta pesquisa é possível apresentar as seguintes conclusões:

- ❖ Em relação ao teor de extrativos e pH, pode-se concluir que os resultados encontrados estão dentro de uma faixa considerada satisfatória para produção de painéis de fibras de média densidade, sem haver influência direta destas propriedades com a ocorrência de problemas relacionados ao processo de polimerização das resinas convencionais e modificadas utilizadas nesta pesquisa;
- ❖ A variação da densidade aparente nos tratamentos avaliados influenciou diretamente nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis, dessa forma tornou-se necessária a realização de uma análise de covariância entre as propriedades determinadas dos painéis MDF produzidos;
- ❖ De acordo com as propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDF, pode-se afirmar que são viáveis modificações da resina uréia-formaldeído nas proporções em até 30% de tanino, atuando de maneira semelhante à resina convencional UF e, em alguns casos, apresentando propriedades de resistência semelhantes à resina MUF;
- ❖ De modo geral, a incorporação de 1% de emulsão de parafina evidenciou uma redução significativa nas propriedades físicas (AA e IE) e aumento das propriedades mecânicas (RTP, APT, APS, MOR e MOE);
- ❖ Quanto ao efeito da interação do tipo de resina x teor de parafina, apenas nos tratamentos com resinas modificadas, pode-se afirmar que o aumento da proporção de tanino adicionado para modificação da resina UF em conjunto com a utilização de 2% de emulsão de parafina evidenciou um decréscimo tanto nas propriedades físicas quanto nas propriedades mecânicas dos painéis MDF produzidos;

- ❖ Os tratamentos caracterizados pela substituição da resina uréia-formaldeído por 10%, 20% e 30% de tanino da casca de acácia negra e incorporação de 1% de emulsão de parafina foram os que apresentaram as propriedades mais satisfatórias e potencialidade para a produção de painéis de fibras de média densidade quando comparados as resinas convencionais;

5. PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PAINÉIS MDF POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

5.1. INTRODUÇÃO

Segundo Belini (2007) a Europa foi berço do desenvolvimento dos painéis MDF utilizando a madeira de árvores de *Pinus* spp como matéria-prima face sua disponibilidade e acessibilidade às indústrias de diversos países.

No início do novo milênio algumas empresas no Brasil passaram a utilizar fibras de eucalipto no processo produtivo dos painéis MDF, entretanto, em percentuais que não ultrapassam 30%, sendo o restante composto por fibras de pinus.

A grande vantagem do emprego das fibras de pinus está relacionada ao seu maior comprimento e ao melhor entrelaçamento durante o processo de formação do colchão e consolidação do painel, gerando um produto com grande estabilidade dimensional e comportamento com uma maior tendência a isotropia, permitindo assim uma usinagem perfeita dos painéis de fibras de média densidade.

O maior consumo de MDF no Brasil se restringe a indústria de móveis seriados e sob medida devido à grande versatilidade que este painel tem em receber acabamentos como pintura, vernizes, revestimentos com lâminas de madeira e papéis decorativos.

É de extrema importância o controle de qualidade, tanto do processo produtivo como da qualidade final dos painéis produzidos, pois as empresas devem obedecer a requisitos normativos que direcionam o tipo e emprego final desse produto e que ao final da produção sejam alcançados painéis com uma mínima variação das propriedades tecnológicas.

De acordo com Carneiro (2008) atualmente, a determinação das propriedades dos painéis é baseada em resultados observados a partir de ensaios físicos e mecânicos convencionais de natureza destrutiva, tornando esta aquisição onerosa e trabalhosa, inviabilizando uma futura utilização deste material.

O infravermelho próximo surge como uma técnica não-destrutiva de determinação das propriedades dos painéis, através da medição direta da amostra (painel), possibilitando uma rápida obtenção de resultados e análises em tempo real.

Rials et al (2002) e Kelley et al. (2005) foram os primeiros pesquisadores a investigarem o uso da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades mecânicas e avaliação de mudanças na composição química das fibras de MDF em função da idade da madeira e pressão de desfibramento, encontrando resultados preliminares que viabilizam o uso desta tecnologia.

5.1.1. OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo geral avaliar a viabilidade de utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades mecânicas de painéis MDF produzidos com resinas convencionais e modificadas com diferentes proporções de tanino.

5.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os espectros de infravermelho próximo observados para os diferentes painéis de fibras de média densidade – MDF;
- Construir modelos de calibração multivariada empregando o método de regressão por *PLS*, para quantificação da flexão estática (MOR e MOE) e resistência à tração perpendicular;
- Selecionar o melhor modelo para predição das propriedades mecânicas dos painéis MDF;

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Painéis de MDF

Os painéis de fibras de média densidade – MDF de pinus foram produzidos no Laboratório de Painéis de Madeira, DETF – UFPR, conforme metodologia descrita no Capítulo 4. Foram utilizadas resinas convencionais (uréia-formaldeído e melamina-uréia-formaldeído), tanino-formaldeído e a modificação da resina uréia-formaldeído com diferentes proporções de mistura de tanino da casca de acácia negra (10%, 20%, 30% e 40%), com adição de dois níveis de parafina (1% e 2%).

5.2.2. Espectroscopia No Infravermelho Próximo

Os corpos-de-prova destinados para análise no infravermelho próximo foram gerados após os ensaios para determinações das propriedades mecânicas dos painéis MDF de acordo com as normas European Standard (EN, 1993). Foi selecionado um total de 231 corpos-de-prova, sendo 99 utilizados para determinação da flexão estática (módulo de ruptura e módulo de elasticidade) e 132 para resistência à tração perpendicular.

As amostras foram climatizadas em ambiente controlado ($20^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ de temperatura e $65\% \pm 1\%$ de umidade relativa), até atingirem 12% de umidade aproximadamente. Os espectros foram obtidos no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira, DETF - UFPR, utilizando um espectrofotômetro de infravermelho próximo (FIGURA 53), NIR 900, tendo como referência interna uma placa de teflon, equipado com uma fonte de luz de filamento de tungstênio e monocromador com rede de difração contínua.



FIGURA 53 - ESPECTROFOTÔMETRO FEMTO NIR 900 E AMOSTRAS AVALIADAS.

FONTE: A AUTORA (2010).

Os espectros de refletância difusa ($\log 1/R$) foram obtidos na faixa de 1100 – 2500 nm com incremento de 1 nm, através do software FemWin 900. As leituras foram realizadas em um único ponto fixo localizado na borda lateral dos corpos-de-prova com as dimensões descritas no Capítulo 4. Com a exceção dos corpos-de-prova utilizados para determinação da flexão estática, onde foram retiradas duas amostras após o ensaio destrutivo próximo a zona de ruptura com as dimensões de 15 mm x 50 mm x 50 mm e para a análise multivariada utilizou-se a média de duas leituras para cada amostra. Os espectros foram gerados pelo método da cubeta fixa, onde o feixe de luz incide apenas em um ponto central da amostra.

5.2.3. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais

Os espectros foram coletados conforme os procedimentos da norma ASTM E 1655 – 05 “*Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*”.

Para estabelecer a relação entre os espectros observados e as propriedades mecânicas dos painéis MDF avaliados pelo método convencional foi utilizada a técnica de regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS regression*, do inglês “*Partial Least Squares*”), por meio do software Unscrambler®, versão 9.1, sendo empregada toda região espectral (1100 nm a 2500 nm) das amostras.

As 231 amostras avaliadas foram divididas em dois conjuntos de dados, onde 161 (70%) amostras foram utilizadas para calibração (construção dos modelos) e 70 (30%) amostras para validação externa (previsões) selecionadas através de

uma amostragem randômica.

Os dados espectrais foram analisados em estado bruto e após a aplicação de pré-tratamentos, que possuem o objetivo de minimizar os efeitos externos. Foram adotados os seguintes pré-tratamentos: alisamento por média móvel (*Smoothing*), correção do efeito do espalhamento multiplicativo (MSC, do termo inglês "*Multiplicative Scatter Correction*"), primeira e segunda derivada.

Os modelos foram ajustados para um número máximo de 12 variáveis latentes, o número de variáveis adotado para cada modelo foi o valor que minimizou a variância residual da calibração através da validação cruzada. O método de validação cruzada (*full cross validation*) foi adotado para validação dos modelos de calibração.

Os conjuntos de calibração foram otimizados pela eliminação de amostras anômalas (*outliers*) identificadas através da visualização gráfica de resíduos *studentizados* e com *leverage* extremos (acima de 0,3).

A seleção dos modelos foi baseada no coeficiente de regressão (R^2), análise do erro padrão de validação (SECV – Erro Médio da Validação Cruzada), do erro padrão de predição (SEP – Erro Médio de Predição) e da relação de desempenho do desvio (RPD) que representa a razão entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional e o erro padrão da validação.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1. Espectros dos Painéis MDF

A FIGURA 54 apresenta os espectros médios observados dos tratamentos utilizados para produção dos painéis MDF avaliados constituídos com percentuais de 1% e 2% de parafina.

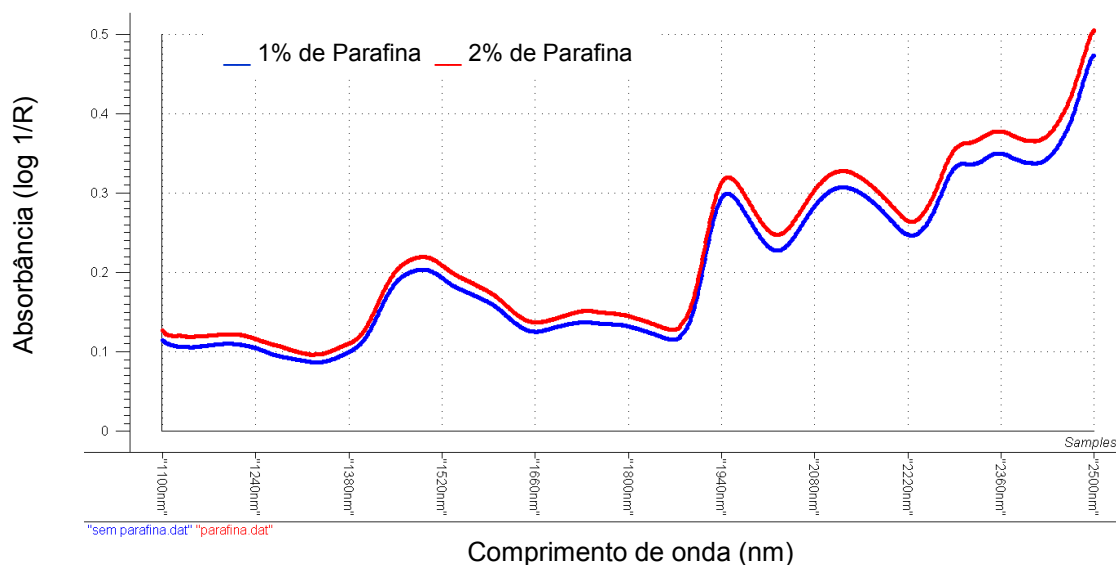


FIGURA 54 - ESPECTROS MÉDIOS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO OBSERVADOS DOS PAINÉIS MDF COM DIFERENTES NÍVEIS DE PARAFINA.

FONTE: A AUTORA (2010).

A análise comparativa dos espectros com adição de 1 e 2% de parafina permitiu identificar a similaridade entre os comprimentos de onda observados, havendo diferenciação, apenas na absorvância, entre a incorporação de diferentes níveis de parafina no processo produtivo.

Os espectros observados evidenciam características comuns aos encontrados para painéis de madeira reconstituída. O mesmo perfil foi observado por Rials et al (2002) avaliando as propriedades dos espectros de painéis MDF produzidos com $0,80 \text{ g/cm}^3$ de densidade, 13 mm de espessura e proporções de 0% e 1% de parafina utilizando resina uréia-formaldeído e melamina-uréia-formaldeído em teores de 5%, 10% e 15%.

Este fato se deve a composição química das amostras serem muito similares (celulose, hemicelulose, lignina, resina e parafina) prevalecendo no espectro a maior proporção de fibras de pinus.

As FIGURAS 55 e 56 apresentam os espectros médios para cada tratamento avaliado, onde pode-se observar o efeito das resinas utilizadas e da incorporação de 1 e 2% de parafina.

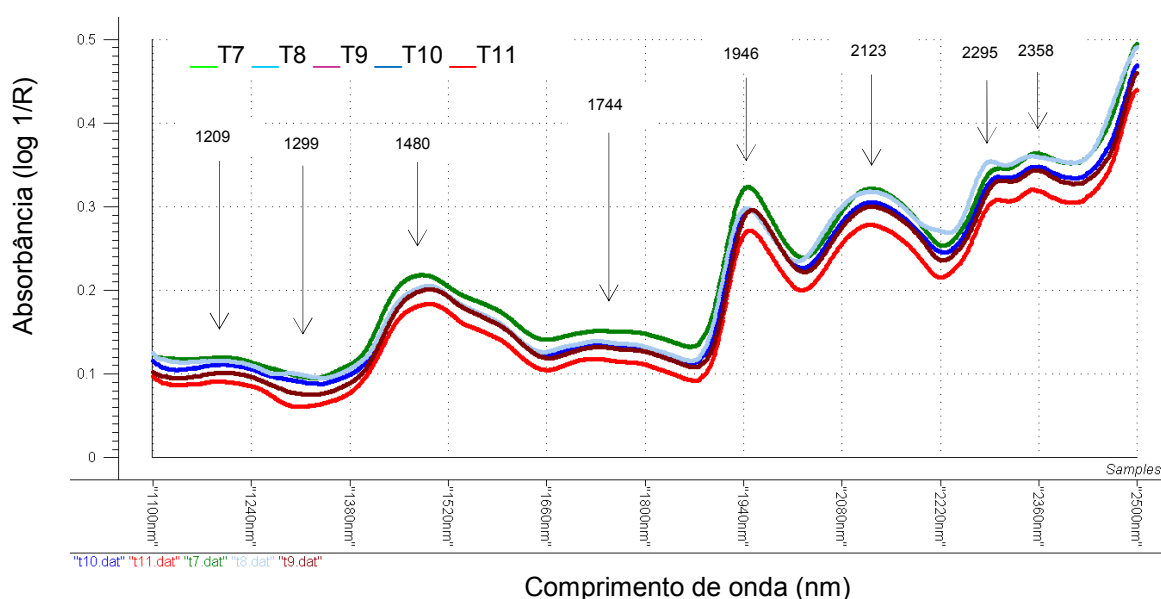


FIGURA 55 - ESPECTROS MÉDIOS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOS PAINÉIS MDF PRODUZIDOS COM DIFERENTES RESINAS COM 1% DE PARAFINA.

* T7 = Tanino-formaldeído + 1% de Parafina; T8 = 90% Uréia-formaldeído: 10% Tanino + 1% de Parafina; T9 = 80% Uréia-formaldeído: 20% Tanino + 1% de Parafina; T10 = 70% Uréia-formaldeído: 30% Tanino + 1% de Parafina; T11 = 60% Uréia-formaldeído: 40% Tanino + 1% de Parafina;

FONTE: A AUTORA (2010).

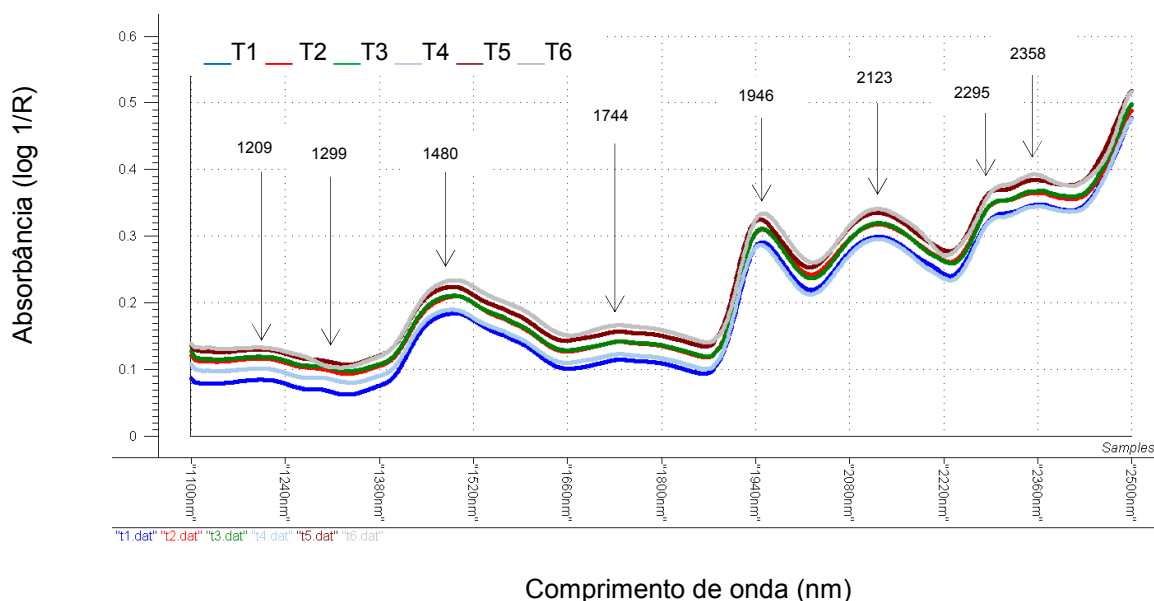


FIGURA 56 – ESPECTROS MÉDIOS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOS PAINÉIS MDF PRODUZIDOS COM DIFERENTES RESINAS E COM 2% DE PARAFINA.

* T1= uréia-formaldeído + 2% de Parafina; T2 = Melamina-uréia-formaldeído + 2% de Parafina; T3 = 90% Uréia-formaldeído: 10% Tanino + 2% de Parafina; T4 = 80% Uréia-formaldeído: 20% Tanino + 2% de Parafina; T5 = 70% Uréia-formaldeído: 30% Tanino + 2% de Parafina; T6 = 60% Uréia-formaldeído: 40% Tanino + 2% de Parafina;

FONTE: A AUTORA (2010).

De acordo com as FIGURAS 54, 55 e 56 algumas características importantes dos espectros de NIR dos painéis MDF incluem: primeiro harmônico das hidroxilas (grupo O-H) de celulose entre 1400 – 1660 nm, a combinação de vibrações entre hidroxilas de celulose e água entre 1890 – 2020 nm, primeiro harmônico entre as bandas de combinação do carbono-hidrogênio da lignina de 1635 – 1825 nm. Existe uma sobreposição da vibração da celulose e lignina, onde o primeiro harmônico das vibrações das hidroxilas de lignina e celulose ocorre entre 1400 – 1520 nm. A resina uréia-formaldeído exibe picos entre 1500 – 1600 nm (RIALS et al, 2002).

Variações dos espectros também podem ser observadas na região entre 1650–1750 nm, que corresponde as vibrações C-H do primeiro harmônico dos grupos CH₃ e CH₂, onde muitos pesquisadores tem atribuído essas regiões a carboidratos solúveis, compostos fenólicos e taninos (GOODCHILD et al. ,1998 apud COZZOLINO et al., 2004).

O perfil das ligações surge das bandas de combinação O-H dos carboidratos e lignina a 1500 nm, o primeiro harmônico de C-H, bandas de combinação da lignina

a 1725 nm e 1754 nm, bandas de combinação de vibrações C-H na faixa de 2200 nm a 2500 nm.

Através da análise dos espectros das Figuras 50 e 51 pode-se observar que para o tratamento 6 (40% de tanino + 2% de parafina) na região de 1299 nm ocorre uma atenuação da absorbância, onde observa-se comportamento oposto no tratamento 8 (10% de tanino + 2% de parafina) ocorrendo um pico de absorção. Segundo Lopes (2008), a região de 1100 nm a 1300 nm é caracterizada pelo 3º harmônico do C-H e ArCH (presente na lignina) e segunda região de harmônicos do CH, CH₂ (presentes na celulose, hemicelulose e ligninas) e CH₃ (lignina). Este fato pode ser explicado por algum tipo de alteração na constituição química da fibra de pinus que constituíram os painéis destes tratamentos.

Novamente, observa-se comportamento diferenciado na absorção dos espectros nos tratamentos 6 e 8 na região de 2358 nm, caracterizada pelas bandas de combinação de vibrações C-H e, de acordo com Lopes (2008) da H₂O, podendo explicar esta variação de absorbância através da diferença de umidade dos corpos-de-prova utilizados para obtenção dos espectros.

5.3.2. Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais

5.3.2.1. Módulo de Ruptura

Com o objetivo de produzir um modelo que relacione os dados espectrais com o módulo de ruptura dos painéis MDF gerados pelo método destrutivo, utilizou-se a técnica de regressão por mínimos quadrados (PLS) à matriz de dados da análise experimental, contendo 99 amostras x 1401 comprimentos de onda.

Foram utilizados quatro tipos de pré-tratamentos na análise de regressão dos mínimos quadrados parciais, aplicado em toda região espectral do infravermelho próximo (1100 nm a 2500 nm), considerando o método de validação externa, onde 69 amostras foram utilizadas para calibração do modelo e 30 amostras para predição. A TABELA 27 apresenta a análise estatística descritiva para o conjunto de calibração e validação externa.

TABELA 27 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA MÓDULO DE RUPTURA (MOR) DOS PAINÉIS MDF UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS

Parâmetros	MOR (MPa)	
	Calibração	Predição
Média	22,65	22,69
Mínimo	7,5	8,1
Máximo	32,98	29,56
Desvio Padrão	5,047	5,325
C.V. (%)	22,29	23,47
N° cps	69	30

* C.V.: Coeficiente de Variação; N° cps: número de corpos-de-prova;

FONTE: A AUTORA (2010).

A TABELA 28 apresenta os parâmetros estatísticos para calibração dos modelos por validação cruzada gerados pela regressão dos mínimos quadrados parciais e da predição por validação externa para cada pré-tratamento aplicado.

TABELA 28 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBSERVADOS PARA MÓDULO DE RUPTURA POR PRÉ-TRATAMENTO APLICADO

Modelo	Pré- tratamento	R ² cv	SECV	LV	RDP	N	R ² p	SEP	RDP
1	d.o.	0,82	2,9253	8	1,8	3	0,71	3,7455	1,4
2	Alisamento	0,82	2,9296	8	1,8	3	0,72	3,7456	1,4
3	MSC	0,78	3,1941	6	1,6	2	0,77	3,4077	1,6
4	1° Der.	0,89	2,2160	7	2,3	-	0,61	4,3072	1,2
5	2° Der.	0,65	3,8356	3	1,3	-	0,51	4,5709	1,2

* d.o.: dados originais; MSC: correção do efeito do espalhamento multiplicativo; 1° Der.: primeira derivada; 2° Der.: segunda derivada; R²: (cv) coeficiente de determinação da calibração por validação cruzada, (p) predição; SECV: erro padrão da calibração por validação cruzada – MPa; LV: número de variáveis latentes; RDP: relação do desempenho do desvio; N: número de amostras anômalas; SEP: erro padrão da predição – MPa;

FONTE: A AUTORA (2010).

Os modelos de calibração com melhores desempenhos para predição do módulo de ruptura foram ajustados através dos dados originais (1) e alisamento como pré-tratamento (2), levando-se em consideração os menores erros de calibração observados (2,9296 MPa) e menores erros de predição (3,7455 – 3,7456 MPa).

O modelo selecionado para predição do módulo de ruptura discriminou cinco classes de resistência distintas, onde pode-se observar os diferentes tratamentos avaliados para a produção dos painéis MDF, com as diferentes misturas de resinas (UF, MUF, TF) e amostras com 1% e 2% de parafina.

Através da análise da FIGURA 57 constata-se também a resistência inferior dos painéis constituídos pela resina convencional modificada com 30% e 40% de tanino da casca de acácia negra e incorporação de 2% de parafina.

O modelo de calibração ajustado através da transformação dos espectros originais pela correção do efeito do espalhamento multiplicativo – MSC (3) reduziu consideravelmente o coeficiente de determinação por validação cruzada (0,78) aumentando o erro padrão da calibração.

O modelo ajustado com o pré-tratamento primeira derivada (4) apresentou o menor erro de calibração por validação cruzada, entretanto a predição das amostras externas proporcionou desempenho inferior aos demais modelos, semelhante ao padrão observado no pré-tratamento segunda derivada (5).

Rials et al. (2002) avaliando o módulo de ruptura em painéis MDF, conforme a norma ASTM D 1037 (1999), produzidos com 13 mm de espessura, densidade de $0,81 \text{ g/cm}^3$, teores de parafina de 0% e 1%, e teores de resina uréia-formaldeído e melamina-uréia-formaldeído de 5%, 10% e 15% encontraram a raiz quadrada do erro de predição de 3,55 MPa e coeficiente de determinação da predição de 0,82 utilizando apenas duas variáveis latentes e sem aplicação de pré-tratamentos nos espectros.

5.3.2.2. Módulo de Elasticidade

Foram utilizados quatro tipos de pré-tratamentos na análise de regressão dos mínimos quadrados parciais, aplicado em toda região espectral do infravermelho próximo (1100 nm a 2500 nm), considerando o método de validação externa, onde 69 amostras foram utilizadas para calibração do modelo e 30 amostras para predição. A TABELA 29 apresenta a análise estatística descritiva para o conjunto de calibração e validação externa.

TABELA 29 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) DOS PAINÉIS MDF UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS

Parâmetros	MOE (MPa)	
	Calibração	Predição
Média	1939,89	1940,87
Mínimo	968,06	1.159,09
Máximo	2.675,68	2.333,53
Desvio Padrão	291,219	279,826
C.V. (%)	15,01	14,42
N° cps	69	30

* C.V.: Coeficiente de Variação; N° cps: número de corpos-de-prova;

FONTE: A AUTORA (2010).

A TABELA 30 apresenta os parâmetros estatísticos para calibração dos modelos por validação cruzada gerados pela regressão dos mínimos quadrados parciais e da predição por validação externa para cada pré-tratamento aplicado.

TABELA 30 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBSERVADOS PARA MÓDULO DE ELASTICIDADE POR PRÉ-TRATAMENTO APLICADO

Modelo	Pré- tratamento	R ² _{cv}	SECV	LV	RDP	N	R ² _p	SEP	RDP
1	d.o.	0,79	180,635	8	1,6	3	0,51	260,62	1,1
2	Alisamento	0,79	180,406	8	1,6	3	0,52	256,68	1,1
3	MSC	0,73	200,570	6	1,5	2	0,34	307,48	0,9
4	1° Der.	0,68	212,552	4	1,4	-	0,40	267,85	1,0
5	2° Der.	0,72	199,843	4	1,4	2	0,24	297,16	0,9

* d.o.: dados originais; MSC: correção do efeito do espalhamento multiplicativo; 1° Der.: primeira derivada; 2° Der.: segunda derivada; R²: (cv) coeficiente de determinação da calibração por validação cruzada, (p) predição; SECV: erro padrão da calibração por validação cruzada – MPa; LV: número de variáveis latentes; RDP: relação do desempenho do desvio; N: número de amostras anômalas; SEP: erro padrão da predição – MPa;

FONTE: A AUTORA (2010).

De modo geral, o modelo de calibração com melhor desempenho para predição do módulo de elasticidade foi ajustado através do alisamento como pré-tratamento (2), levando-se em consideração os menores erros de calibração observados (180,406 MPa) e menores erros de predição (256,68 MPa), embora o

número de variáveis latentes utilizadas pelo método da regressão dos mínimos quadrados parciais seja elevado.

Na predição das amostras externas o modelo 2 não proporcionou um ajuste adequado apresentando um baixo coeficiente de determinação da predição (0,52) diferente do observado por Rials et al. (2002) que encontraram um coeficiente de determinação da predição de 0,80 utilizando apenas duas variáveis latentes, em estudo preliminar com painéis MDF de 13 mm de espessura, densidade de 0,81 g/cm³, teores de parafina de 0% e 1%, e teores de resina uréia-formaldeído e melamina-uréia-formaldeído de 5%, 10% e 15%, conforme a norma ASTM 1037 (1999), para esta mesma propriedade.

A FIGURA 58 ilustra a predição do módulo de elasticidade com base no modelo de calibração por validação cruzada ajustado para o pré-tratamento alisamento gerado pela regressão por mínimos quadrados parciais desenvolvido para toda faixa espectral.

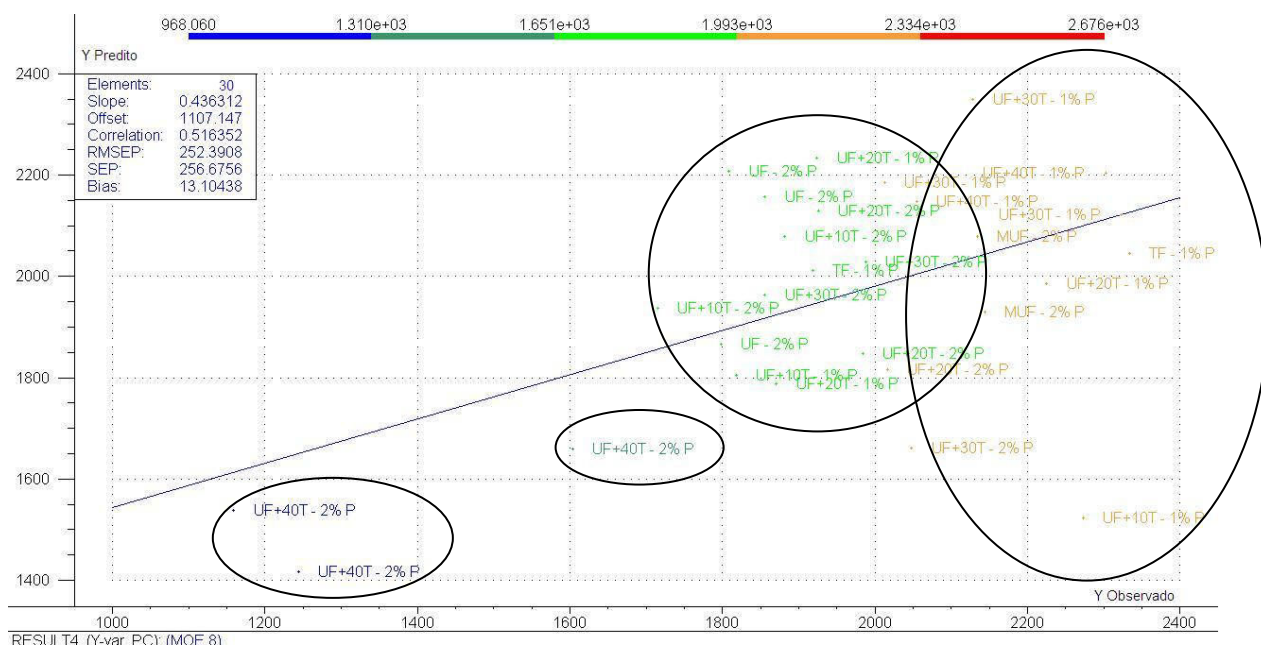


FIGURA 58 – GRÁFICO DE PREDIÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE COM BASE NO MODELO DE CALIBRAÇÃO SELECIONADO (ALISAMENTO) DESENVOLVIDO PARA TODA FAIXA ESPECTRAL.

* TF - 1% P = Tanino-formaldeído+ 1% Parafina; UF+10T - 1% P = 90% Uréia-formaldeído: 10% Tanino + 1% Parafina; UF+20T - 1% P = 80% Uréia-formaldeído: 20% Tanino + 1% Parafina; UF+30T + 1%P = 70% Uréia-formaldeído: 30% Tanino + 1% Parafina; UF+40T - 1%P = 60% Uréia-formaldeído: 40% Tanino + 1% Parafina; UF - 2% P= uréia-formaldeído + 2% Parafina; MUF - 2% P = Melamina-uréia-formaldeído + 2% Parafina; UF+10T - 2% P = 90% uréia-formaldeído : 10% Tanino + 2% Parafina; UF+20T - 2% P = 80% Uréia-formaldeído: 20% Tanino + 2% Parafina; UF+30T - 2% P = 70% Uréia-formaldeído: 30% Tanino + 2% Parafina; UF+40T - 2% P = 60% Uréia-formaldeído: 40% Tanino + 2% Parafina;

FONTE: A AUTORA (2010).

O modelo selecionado para predição do módulo de elasticidade discriminou apenas quatro classes de resistência distintas, onde pode-se observar os diferentes tratamentos avaliados para a produção dos painéis MDF, diferentes misturas de resinas (UF, MUF, TF) e amostras com 1% e 2% de parafina.

Através da análise da FIGURA 58 verifica-se o comportamento do módulo de elasticidade semelhante ao gerado para o módulo de ruptura, comprovando uma resistência inferior dos painéis constituídos pela resina convencional modificada com 30% e 40% de tanino da casca de acácia negra e incorporação de 2% de parafina.

O modelo de calibração ajustado através da transformação dos espectros originais pela correção do efeito do espalhamento multiplicativo – MSC (3) reduziu consideravelmente o coeficiente de determinação por validação cruzada (0,73) e drasticamente o coeficiente de determinação da predição (0,34). Avaliando a relação de desempenho do desvio da predição (0,9) constata-se a redução do ajuste deste modelo para validação de amostras externas.

Os modelos ajustados com os pré-tratamentos primeira derivada (4) e segunda derivada (5) apresentaram valores de RPD inferiores a 1,5, tanto para calibração dos modelos quanto para predição das amostras externas, o que de acordo com Schimleck et al. (2003a) são valores considerados insatisfatórios para leituras e predições preliminares, inviabilizando a aplicação destes pré-tratamentos nos dados espectrais.

5.3.2.3. Resistência à Tração Perpendicular

Com o objetivo de produzir um modelo que relacione os dados espectrais com a resistência a tração perpendicular dos painéis MDF encontrados pelo método destrutivo, utilizou-se a técnica de regressão por mínimos quadrados (PLS) à matriz de dados da análise experimental, contendo 132 amostras x 1401 comprimentos de onda.

Foram utilizados quatro tipos de pré-tratamentos para a análise de regressão dos mínimos quadrados parciais, aplicado em toda região espectral do infravermelho próximo (1100 nm a 2500 nm), considerando o método de validação externa, onde 92 amostras foram utilizadas para calibração do modelo e 40 amostras para predição. A TABELA 31 apresenta a análise estatística descritiva para o conjunto de calibração e validação externa.

TABELA 31 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR (RTP) DOS PAINÉIS MDF UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS

Parâmetros	RTP (MPa)	
	Calibração	Predição
Média	0,33	0,31
Mínimo	0,05	0,06
Máximo	0,5	0,47
Desvio Padrão	0,111	0,108
C.V. (%)	34,19	33,84
Nº cps	92	40

*C.V.: Coeficiente de Variação; Nº cps: número de corpos-de-prova;

FONTE: A AUTORA (2010).

A TABELA 32 apresenta os parâmetros estatísticos para calibração dos modelos por validação cruzada gerados pela regressão dos mínimos quadrados parciais e da predição por validação externa para cada pré-tratamento aplicado.

TABELA 32 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBSERVADOS PARA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR POR PRÉ-TRATAMENTO APLICADO

Modelo	Pré- tratamento	R ² cv	SECV	LV	RDP	N	R ² p	SEP	RDP
1	d.o.	0,58	0,0883	5	1,2	2	0,39	0,1048	1,0
2	Alisamento	0,58	0,0883	5	1,2	2	0,40	0,1045	1,0
3	MSC	0,53	0,0941	3	1,2	-	0,40	0,1013	1,1
4	1° Der.	0,55	0,0933	3	1,2	1	0,46	0,0971	1,1
5	2° Der.	0,65	0,0843	3	1,3	-	0,42	0,1015	1,1

* d.o.: dados originais; MSC: correção do efeito do espalhamento multiplicativo; 1° Der.: primeira derivada; 2° Der.: segunda derivada; R²: (cv) coeficiente de determinação da calibração por validação cruzada, (p) predição; SECV: erro padrão da calibração por validação cruzada – MPa; LV: número de variáveis latentes; RDP: relação do desempenho do desvio; N: número de amostras anômalas; SEP: erro padrão da predição – MPa;

FONTE: A AUTORA (2010).

De modo geral, todos os modelos ajustados para esta propriedade apresentaram baixa correlação para calibração por validação cruzada e predição das amostras por validação externa. O melhor desempenho para predição da resistência

a tração perpendicular foi observada através da utilização do alisamento (2) como pré-tratamento (2), levando-se em consideração os menores erros de calibração observados (0,0883 MPa) e menores erros de predição (0,1045 MPa).

Rials et al. (2002) encontraram um coeficiente de determinação da predição de 0,76 utilizando apenas duas variáveis latentes, em estudo preliminar com painéis MDF de 13 mm de espessura, densidade de 0,81 g/cm³, teores de parafina de 0% e 1%, e teores de resina uréia-formaldeído e melamina-uréia-formaldeído de 5%, 10% e 15%, conforme a norma ASTM D 1037 (1999), para esta propriedade.

A FIGURA 59 ilustra a predição da resistência a tração perpendicular com base no modelo de calibração por validação cruzada, ajustado para o pré-tratamento alisamento, gerado pela regressão dos mínimos quadrados parciais desenvolvido para toda faixa espectral.

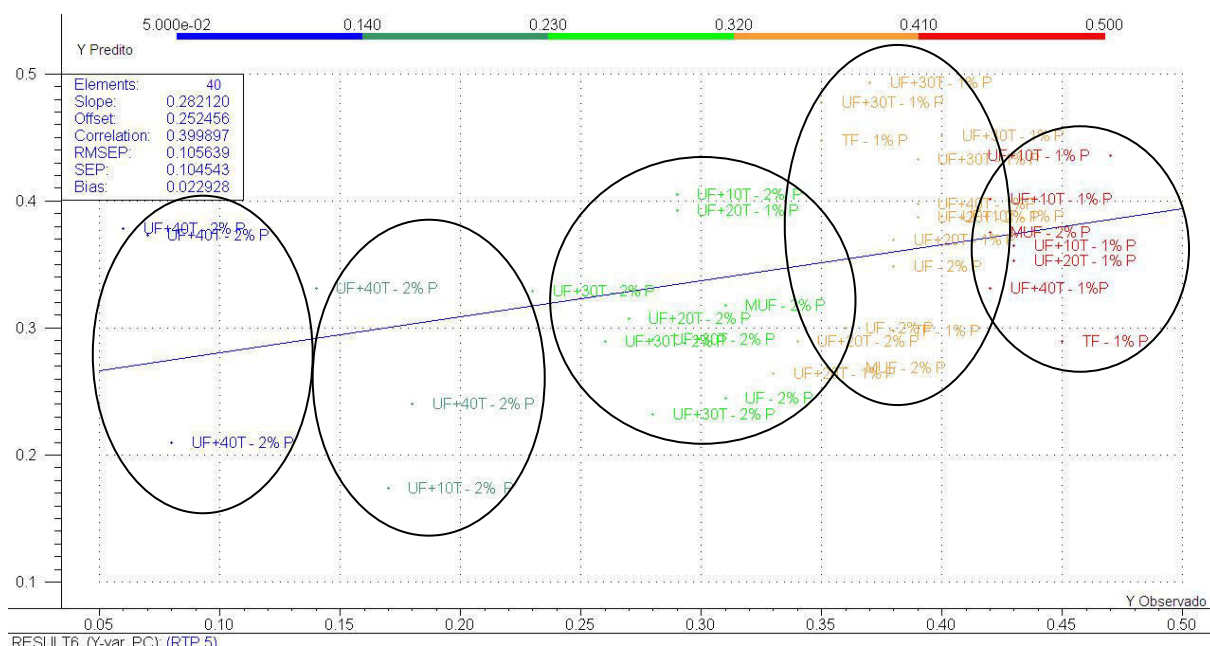


FIGURA 59 – GRÁFICO DE PREDIÇÃO DA RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR COM BASE NO MODELO DE CALIBRAÇÃO SELECIONADO (ALISAMENTO) DESENVOLVIDO PARA TODA FAIXA ESPECTRAL.

* TF – 1% P = Tanino-formaldeído+ 1% Parafina; UF+10T – 1% P = 90% Uréia-formaldeído: 10% Tanino + 1% Parafina; UF+20T – 1% P = 80% Uréia-formaldeído: 20% Tanino + 1% Parafina; UF+30T – 1%P = 70% Uréia-formaldeído: 30% Tanino + 1% Parafina; UF+40T – 1%P = 60% Uréia-formaldeído: 40% Tanino + 1% Parafina; UF – 2% P= uréia-formaldeído + 2% Parafina; MUF - 2% P = Melamina-uréia-formaldeído + 2% Parafina; UF+10T - 2% P = 90% Uréia-formaldeído: 10% Tanino + 2% Parafina; UF+20T - 2% P = 80% Uréia-formaldeído: 20% Tanino + 2% Parafina; UF+30T – 2% P = 70% Uréia-formaldeído: 30% Tanino + 2% Parafina; UF+40T – 2% P = 60% Uréia-formaldeído: 40% Tanino + 2% Parafina;

FONTE: A AUTORA (2010).

O modelo selecionado para predição da resistência à tração perpendicular comportou-se de maneira semelhante ao modelo gerado para o módulo de ruptura, podendo-se discriminar cinco classes de resistência, onde notam-se os diferentes

tratamentos avaliados para a produção dos painéis MDF, diferentes misturas de resinas (UF, MUF, TF) e amostras com 1% e 2% de parafina.

Na FIGURA 59 observa-se um comportamento diferenciado em relação a resistência à tração perpendicular, onde ocorre uma redução dos valores médios observados nos painéis constituídos pela resina convencional modificada com 10% e 40% de tanino da casca de acácia negra e incorporação de 2% de parafina, constatando os resultados analisados no Capítulo 4.

Os modelos de calibração ajustados através da transformação dos espectros originais pela correção do efeito do espalhamento multiplicativo – MSC (3), primeira derivada (4) e segunda derivada (5) aumentaram consideravelmente a discrepância entre os coeficientes de determinação por validação cruzada e coeficientes de determinação das predições.

5.4. CONCLUSÕES

Com base nas análises realizadas e nos resultados avaliados durante o desenvolvimento desta tese é possível apresentar as seguintes conclusões:

- ❖ Nos espectros de infravermelho próximo obtidos para os diferentes tratamentos dos painéis MDF avaliados, observou-se uma grande similaridade entre as faixas de comprimento de onda, havendo predominância do perfil de comprimento de onda encontrado para fibras de madeira;
- ❖ O pré-tratamento alisamento foi o que se mostrou mais adequado ao ajuste dos modelos de calibração para as propriedades mecânicas dos painéis MDF, levando-se em consideração os parâmetros de calibração e predição avaliados neste estudo;
- ❖ Os modelos de calibração ajustados por validação cruzada apresentaram correlações satisfatórias, erro padrão de calibração aceitáveis e relação de desempenho do desvio superiores a 1,5 para as propriedades módulo de ruptura e módulo de elasticidade, entretanto, as correlações para a resistência a tração perpendicular foram pouco satisfatórias;
- ❖ A técnica de infravermelho próximo associada à regressão dos mínimos quadrados parciais mostrou-se promissora para predição das propriedades mecânicas dos painéis MDF avaliados, porém, apresentou predição pouco satisfatória para o módulo de elasticidade e resistência a tração perpendicular, fato que pode ser justificado pelo número insuficiente de amostras por tratamento;

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas análises realizadas e nos resultados avaliados durante o desenvolvimento desta tese é possível apresentar as seguintes considerações finais:

- ❖ De acordo com as propriedades analisadas das resinas convencionais e modificadas com tanino da casca de acácia negra pode-se verificar o potencial de utilização da resina uréia-formaldeído modificada com as diferentes proporções de tanino (10%, 20%, 30% e 40%) para produção de painéis de fibras de madeira de média densidade (MDF);
- ❖ Através da manufatura dos painéis MDF constatou-se a viabilidade técnica de modificação da resina uréia-formaldeído em proporções de mistura com até 30% de tanino de acácia negra, atuando de maneira semelhante às resinas convencionais (UF e MUF) nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis;
- ❖ A adição de 2% de emulsão de parafina evidenciou um aumento na absorção de água e no inchamento em espessura em 24 horas e reduziu significativamente as propriedades mecânicas dos painéis MDF, fato justificado devido à dificuldade de uma distribuição homogênea da parafina e possível reatividade da emulsão de parafina com as resinas utilizadas nesta pesquisa;
- ❖ A técnica de infravermelho próximo associada à regressão dos mínimos quadrados parciais mostrou-se promissora para predição das propriedades mecânicas dos painéis MDF avaliados, no entanto, apresentou uma predição pouco satisfatória para o módulo de elasticidade e resistência a tração perpendicular, indicando a necessidade de um número maior de amostras para obtenção de resultados mais adequados;

8. RECOMENDAÇÕES

Com base nas conclusões geradas através do desenvolvimento desta tese seguem algumas recomendações na busca pelo aprimoramento desta linha de pesquisa:

- ❖ Avaliar fontes alternativas de taninos vegetais para produção de resinas ecologicamente corretas e seu comportamento como elemento modificador em resinas convencionais (uréia-formaldeído e fenol-formaldeído);
- ❖ Utilizar técnicas precisas que avaliem o comportamento das resinas modificadas frente a sua reatividade (Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC, Ressonância Magnética – RNM);
- ❖ Avaliar a emissão de formaldeído em painéis de madeira reconstituída produzidos com resinas termofixas, principalmente em painéis constituídos com resinas modificadas;
- ❖ Avaliar a influência da ordem de aplicação da emulsão de parafina sobre as propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF produzidos em planta piloto (aplicação antes ou em mistura com a resina e catalisador);
- ❖ Desenvolvimento de estudos que enfoquem a viabilidade econômica de substituição das resinas convencionais por resinas a base de taninos vegetais ou que utilizem o tanino como elemento modificador, visando à produção industrial de painéis de madeira reconstituída;
- ❖ Avaliar a influência dos diferentes parâmetros do processo de prensagem nas propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF, tais como: pressão específica, tempo de fechamento da prensa, tempo efetivo de prensagem e temperatura do processo;
- ❖ Avaliar painéis MDF produzidos com características mais homogêneas e um número maior de amostras para utilização da técnica de infravermelho próximo e utilização da regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS*) em

busca de se obter correlações mais satisfatórias dos modelos de calibração gerados para predição das propriedades dos painéis;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PAINÉIS DE MADEIRA. **Nossos Produtos – Dados apresentados pela Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira**, 2000. Citação: Site ABIPA gráficos MDP MDF E chapas de fibras. Disponível em: <<http://www.abipa.org.br/produtosMDP.php>>. Acesso em: 05/02/2010.

AKGÜL, M.; ÇAMLIBEL, O. Manufacture of medium density fiberboard (MDF) panels from rhododendron (*R. ponticum* L.) biomass. **Building and Environment** . v. 43, p. 438 – 443, 2008.

ALVES, G. D. **Escarificação mecânica com areia para superação de dormência em sementes de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.)**. 72f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Sementes). Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE. **ANSI A208.2**: Medium density fiberboard (MDF) for interior application. Composite Panel Association. Gaithersburg, USA, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 1655**: Standards practices for infrared multivariate quantitative analysis. West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2000.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1037**: Evaluating properties of wood-based fiber and particle panel materials. Philadelphia, USA, 1999.

ANDRADE, A. S.; CREPALDI, C.; MOCELIN, E. Z.; BITTENCOURT, E.; KLOCK, U. A Madeira de *Pinus taeda* L. como matéria-prima para papel. In: **Anais XI Encontro Anual de Iniciação Científica**. Maringá – PR. Universidade estadual de Maringá. Disponível em: http://www.ppg.uem.br/Docs/pes/eaic/XI_EAIC/trabalhos/arquivos/11-2208-1.pdf. Acesso em: 10/05/2010.

ANDRE, N.; YOUNG, T. M.; RIALS, T. G. On-line Monitoring of the Buffer Capacity of Particleboard Furnish by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy. In: **Proceedings of FPS 60th International Convention Forest Products Center**, The University of Tennessee, Newport Beach, CA June 28, 2006.

ARAUCO BRASIL. **Fotos**. Disponível em: <http://www.araucodobrasil.com.br/informacion.asp?idq=1202>. Acesso em: 01/02/2010.

ARAÚJO, A. M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo**. 89f Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Universidade Tiradentes. Aracaju, 2007.

ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro Vibracional no Infravermelho Próximo dos Polímeros Poliestireno, Poli (Metacrilato de Metila) e Policarbonato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 4, p. 213 – 221, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15316**: Chapas de fibra de média densidade – parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15316**: Chapas de fibra de média densidade – parte 3: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.

BAUER, T. J. **Use of MDF from a global perspective**. MDF industry update with worldwide mill directories, 6.ed., 1995.

BELINI, U. L.; TOMAZELLO FILHO, M.; CHAGAS, M. P.; DIAS, C. T. S. Efeito do desfibramento da madeira de *Eucalyptus grandis* na morfologia das fibras e propriedades de painéis MDF. **Cerne**. Lavras, v. 14, n. 3, p. 227 – 233, jul./set. 2008.

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

BLACKMAN, T., Who needs a bunch of trees to make MDF? Not this Mill. **Wood Tech**. v. 127, p. 20 – 23, 2000.

BOKOBZA, L. Near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v.6,n. 1, p. 3 – 17, 1998.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3° ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p. apud HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo**. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

BUTTERFIELD, B.; CHAPMAN, K.; CHRISTIEL, L.; DICKSON, A. Ultra structural characteristics of failures surfaces in medium density fiberboard. **Forestry Products Journal**, v.42. n.5, p.55 – 60, 1992.

CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R. Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de pinus e de eucalipto utilizando uréia-formaldeído. **Revista Matéria**, v. 9, n. 1, pp. 29 – 40, 2004.

CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hillex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg., nas propriedades dos adesivos**. 182f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; CARVALHO, A. M. M. L.; VIDAURRE, G. B. Propriedades de chapas de aglomerado fabricadas com adesivo tânico de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e uréia-formaldeído. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.33, n.3, p. 521 – 531, 2009.

CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de *Pinus* spp por espectroscopia óptica**. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2008.

CHAPMAN, k. M. In: chapter 12: Wood-Based Panels: Particleboard, Fibreboards And Oriented Strand Board. **Primary Wood Processing**. Ed. Springer-Verlag, 2006. p. 427 – 475.

CHOW P.; ZHAO L. Medium density fiberboard made from phenolic resin and wood residues of mixed species. **Forest Products Journal**. v. 42, n. 10, p. 65 – 7, 1992.

ÇOPÜR, Y.; GÜLER, G.; TASÇIOĞLU, C.; TOZLUOĞLU, A. Incorporation of hazelnut shell and husk in MDF production. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 7402 -7406, 2008.

COZZOLINO, D.; KWIATKOWSKI, M.J.; PARKER, M.; CYNKAR, W.U.; DAMBERGS, R.G.; GISHEN, M.; HERDERICH, M.J. Prediction of phenolic compounds in red wine fermentations by visible and near infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**. v.513, p. 73 – 80, 2004.

CYR, P.; RIEDL, B.; WANG, X. Investigation of Urea- Melamine-Formaldehyde (UMF) resin penetration in Medium-Density Fiberboard (MDF) by High Resolution Confocal Laser ScanningMicroscopy. **Holz Roh Werkst**. v. 66, p. 129 – 134, 2008.

DALTON, L. K. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. **Australian J. Appl. Sci**. v.1, p.54 – 70, 1950.

DALTON, L.K. Resins from sulphited tannins as adhesives for wood. **Australian J. Appl. Sci**. v.4, p.136 – 145, 1953.

DESSIPRI, E.; MINOPOULOU, E.; CHRYSSIKOS, G.D.; GIONIS, V.; PAIPETIS, A.; PANAYIOTOU, C. Use of FT-NIR spectroscopy for on-line monitoring of formaldehyde-based resin synthesis. **European Polymer Journal**. v. 39, p. 1533 – 1540, 2003.

DIX, B.; OKUM, J.; ROFFAEL, E. Tannine aus Fichtenrinde als Bindemittel in Holzwerkstoffen. In: **Fachtagung** “Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie”, 1998.

ELEOTÉRIO, J. R. **Propriedades físicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina**. 121f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos Florestais). Escola Superior de Agricultura Luís de Queiroz. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 312**: Particleboards – Specifications – Part 2: Requirements for general purpose boards for use in dry conditions. Brussel, Belgium, 1996.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 312:** Particleboards – Specifications – Part 3: Requirements for boards for interior fitments (including furniture) for use in dry conditions. Brussel, Belgium, 1996.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 312:** Particleboards – Specifications – Part 4: Requirements for load-bearing boards for use in dry conditions. Brussel, Belgium, 1996.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 319:** Particleboards and Fiberboards - Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board. Brussel, Belgium, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 622:** Fiberboards – Specifications – Part 5: Requirements for dry process boards (MDF). Brussel, Belgium, 2006.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 310:** Wood-based panels - Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength. Brussel, Belgium, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 317:** Particleboards and Fiberboards - Determination of swelling in thickness after immersion in water. Brussel, Belgium, 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 323:** Wood-based panels - Determination of density. Brussel, Belgium, 1993.

FALQUETO, E. B. **Propriedades de colagem de soluções de taninos Phenotan AG e Phenotan AP sob diferentes valores de pH.** 25f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) - Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

FARIA JUNIOR, J. M. **Monitoramento in-situ e em tempo real de variáveis morfológicas do pvc com o uso de uma sonda NIR.** 202f. Tese (Doutorado Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FERNANDES, M. M. **Qualidade de chapas de madeira aglomerada fabricadas com resina à base de tanino de acácia negra.** 37f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2002.

FERNANDES, M. M.; LELIS, R. C. C.; TOSTES, A. S.; BRITO, E. O.; LIMA, A. M. Avaliação da qualidade de chapas de partículas manufaturadas com resina tanino-formaldeído. **Revista Floresta e Ambiente.** v. 10, n.2, p.100 – 104, 2003.

FERREIRA, E. S. **Utilização dos polifenóis da casca de pinus para produção de adesivos para compensados.** 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2004.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**. v. 22, n. 5, p. 724 – 731, 1999.

GAITONDE, V.N.; KARNIK, S.R., DAVIM, J. P. Taguchi Multiplo-Performance Characteristics Optimization In Drilling Of Mdf To Minimize Delamination Using Utility Concept. **Journal Of Materials Processing Technology**, v. 196, p. 73 – 78, 2008.

GELADI, P. KOWALSKI, B.R.; Partial Least Squares Regression: a Tutorial. **Analytica Chimica Acta**. v. 185, p. 1 – 17, 1986.

GILLAH, P.R.; IRLE, M.A.; AMARTEY, S.A. Development and production of laboratory scale novel MDF panels from composite and nonwoven mattresses of sisal and wood fibre mixtures. **Holz Roh- Werkstoff**. v. 58, p. 324 – 330, 2000.

GONÇALVES, C. A. **Utilização do tanino da madeira de *Mimosa caesalpiniaefolia* Bentham (Sabiá) como matéria-prima alternativa para a produção de adesivos**. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2000.

GONÇALVES, F. G., LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, J. T. S. Influência da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v.32, n.4, p.715-722, 2008.

GOODCHILD, A.V.; EL HARAMEIN, F.J., EL MONEIM, A.; MAKKAR, H.P.S.; WILLIAMS, P.C., **Journal of Near Infrared Spectrosc.** v. 6, p. 175, 1998.

GRIGSBY, W.; WARNES, J. Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermoset adhesives. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v.62, p. 433 - 438, 2004.

HALVARSSON, S.; EDLUND, H., NORGRÉN, M. Properties of medium-density fibreboard (MDF) based on wheat straw and melamine modified urea formaldehyde (UMF) resin. **Industrial Crops And Products**. v. 28, p. 37–46, 2008.

HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo**. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; CHAIX, G. Estimativa da resistência e da elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* usando a espectroscopia no infravermelho próximo. **Scientia Forestalis**. v. 37, n. 82, p. 119 – 129, 2009b.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Near Infrared spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*. **Cerne**. v. 15, n. 2, p. 133 – 141, 2009a.

HEIN, P. R. G.; SÁ, V. A.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M. Calibrations based on near infrared spectroscopic data to estimate wood-cement panel properties. **BioResources**. v. 4, n.4, p. 1620 – 1634, 2009c.

HEXION QUÍMICA IND. E COM. LTDA. Resina à base de melamina-uréia-formol para a fabricação de chapas de fibras de madeira (MDF). **Boletim Técnico**. Curitiba, 2009.

HILLIG, E.; HASELEIN, C. R.; SANTINI, E. J. Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeiras de pinus, eucalipto e acácia-negra. **Revista Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 12, n. 1, p. 59 – 70, 2002.

HIZIROGLU, S. Surface roughness analysis of wood composites: a stylus method. **Forest Products Journal**. v.46, n.7/8, p.67 – 72, 1996.

HIZIROGLU, S.; KOSONKORN, P. Evaluation Of Surface Roughness Of Thai Medium Density Fiberboard (MDF). **Building and Environment**. v. 41, p. 527 – 533, 2006.

HSE, C. & HE, Z. Melamine modified urea-formaldehyde resin for bonding flakerboards. In: **Proceedings of a Symposium Sponsored by USDA Forest Service** – Forest Products Laboratory and the Forest Products Research Society. 1990. p. 155 – 159.

IMAL. **Ficha técnica do produto DPX200**. Disponível em: <http://www.imal.it/php_class/thumb.class.php?showPopUp=yes&imgSrc=.%2Fproduct_file%2F%5Bprd_54%5DDPX200.jpg&class2script=.%2F&imgDescription=&imgAlt=&imgId=&imgClass=&imgStyle=a%3A0%3A%7B%7D&imgEvents=a%3A0%3A%7B%7D>. Acesso em: 22/02/2010.

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

JORGE, F. C.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H.; COSTA, R. P. Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**. v. 9, n. 2, p. 225 – 236, 2001.

KEINERT JR., S.; WOLF, F. **Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira**. Curitiba: FUPEF, 1984, 25 p.

KELLEY, S. S.; ELDER, T.; GROOM, H. L. Changes in the chemical composition and spectroscopy of Loblolly Pine medium density fiberboard furnish as a function of age and refining pressure. **Wood and Fiber Science**. v. 37, n. 1, p. 14 – 22, 2005.

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; SNELL, R.; GROOM, L. H.; SLUITER, A. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. **Wood Science and Technology**. v. 38, p. 257 – 276, 2004.

KILIÇ, M.; BURDURLU, E.; ALTUN, S. A. S.; TÜMERDEM, Ö. The Effect Of Surface Roughness On Tensile Strength Of The Medium Density Fiberboard (MDF) Overlaid With Polyvinyl Chloride (PVC). **Materials And Design**. v. 30, p. 4580 – 4583, 2009.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3º Ed. FUPEF: Curitiba, 2005.

KOCH, G.S., KLAREICH, F., EXSTRUM, B. **Adhesives for the composite wood panel industry**. Ed.Noyes Data Corporation. New Jersey. U.S.A. 1987.

KOLLMANN, F.F.P.; KUENZI, E.W.; STAMM, A.J. **Principles of wood science and technology**. v.2. New York: Springer-Verlag, 1975.

LARA PALMA, H. **Tanino-formaldeído como adesivo na manufatura de painéis compensados de *Pinus elliottii* Engelm.** 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1986.

LELIS, R. C. C.; GONÇALVES, F. G. Avaliação da qualidade de duas resinas sintéticas após a adição de tanino da Acácia Negra (*Acácia mearnsii* de Wilde). In: FOREST 99. **Anais...** CD Bio 2048, 1999.

LI, X.; LI, Y.; ZHONG, Z.; WANG, D.; RATTU, J. A.; SHENG, K.; SUN, X. S. Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive. **Biosource Technology**. v. 100, p. 3556 – 3562, 2009.

LONG, R. Quebracho based polyphenols for use in wood panel adhesive system. **Holz als Roh – und Werkstoff**. v.49, p. 485 – 487, 1991.

LONGHI, S. J. & SCIPIONI, M. C. **Herbário Florestal**. Centro de Ciências Rurais – Departamento de Ciências Florestais – Universidade Federal de Santa Maria. Citação: Descrição da Acácia Negra. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/herbarioflorestal/especie_detalhes.php?nome_filtrado=acacia-negra&PHPSESSID=8c3672b882e0a0d7aa0f484e7a3b630d>. Acesso em: 05/01/2011.

LOPES, M. C. **Espectroscopia no infravermelho próximo aplicada na avaliação de painéis de madeira colados lateralmente**. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MAGALHÃES, W. L. E.; ZANGISKI, F.; KLEIN, C. H.; HIGA, A. R. Uso da espectroscopia no infravermelho próximo (nir) para predição não- destrutiva de densidade básica da madeira de *Pinus taeda*. **Comunicado Técnico**. n. 159. Embrapa, 2006.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding – Principles in Practice**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453 p.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration**. New York: Wiley, 1996.

MATTOS, R. L. G.; GONÇALVES, R. M.; CHAGAS, F. B. Painéis de Madeira no Brasil: Panorama e Perspectivas. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 27, p. 121-156, mar., 2008.

MELO, R. R.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; STANGERLIN, D. M.; MULLER, M. T.; DEL MENEZZI, C. H. S. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. **Revista Floresta**. v. 40, n. 3, p. 497 – 506, 2010.

MENDES, L. M.; IWAKIRI, S.; MATOS, J. L. M.; KEINERT JR., S.; SALDANHA, L. K. Pinus spp. na produção de painéis de partículas orientadas (OSB). **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.12, n. 2, p. 135 – 145, 2002.

MINOPOULOU, E.; DESSIPRI, E.; CHRYSSIKOS, G.D.; GIONIS, V.; PAIPETIS, A.; PANAYIOTOU, C. Use of FT-NIR spectroscopy for structural characterization of urea-formaldehyde resins. **International Journal of Adhesion & Adhesives**. v. 23, p. 473 – 484, 2003.

MOCHIUTTI, S. **Produtividade e sustentabilidade de plantações de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no Rio Grande do Sul**. 286f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MOHEBBY, B.; ILBEIGHI, F.; KAZEMI-NAJAFI, S. Influence of hydrothermal modification of fibers on some physical and mechanical properties of medium density fiberboard (MDF). **Holz Roh Werkst.** v. 66, p. 213 – 218, 2008.

MORA, C. R.; SCHIMLECK, L. R. On the selection of samples for multivariate regression analysis: application to near-infrared (NIR) calibration models for the prediction of pulp yield in *Eucalyptus nitens*. **Canadian Journal of Forestry Research**. v. 38. p. 2626–2634, 2008.

MORI, F. A. **Caracterização parcial dos taninos da casca e dos adesivos produzidos de três espécies de Eucaliptos**. 73f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

NEVES, J. M. Celulose e papel – Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Volume 1. **Cap. VII – Polpação de alto rendimento e semiquímica**. SENAI / IPT – São Paulo, 1988.

NOCK, H. P., RICHTER, H. G. **Tópicos de tecnologia da madeira: adesão e adesivos**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1978, 93 p.

NOURBAKHSH, A.; ASHORI, A.; JAHAN-LATIBARI, A. Evaluation of the physical and mechanical properties of medium density fiberboard made from old newsprint fibers. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. v. 29, n. 1, 2010.

OLAH, D.; SMITH, R. HANSEN, B. Wood materials use in the U.S. Cabinet Industry 1999-2001. **Forest Products Journal**. v. 53, p. 25-31, 2003.

OLIVEIRA, H. A. **Acácia-negra e tanino no Rio Grande do Sul**. Canoas: La Salle. 1968.

OZDEMIR, T.; HIZIROGLU, S.; MALKOCOGLU, A. Influence of relative humidity on surface quality and adhesion strength of coated medium density fiberboard (MDF) panels. **Materials and Design**. v. 30, p. 2543–2546, 2009.

PAKDEL, H.; CYR, P.; RIEDL, B.; DENG, J. Quantification of urea formaldehyde resin in wood fibers using X-ray photoelectron spectroscopy and confocal laser scanning microscopy. **Wood Science and Technology**. v. 42, p: 133–148, 2008.

PANTOJA, P. A. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica**. 122f. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PARK, D. B.; RIELD, B.; HSU, E. W.; SHIELDS, J. Application of cure-acelerated phenol-formaldehyde adhesives for three layer medium density fiberboard manufacture. **Wood Science and Technology**. v.35, p. 311 – 323, 2001.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemistry Society**. v. 14, n. 2, p.198-219, 2003.

PICHELIN, F.; NAKATANI, M.; PIZZI, A.; WIELAND; S.; DESPRES, A.; RIGOLET, S. Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. **Forest Products Journal**. v. 56, n. 5, p. 31-36, 2006.

PIZZI, A. **Wood Adhesives: Chemistry and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1983. 364p.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. 680 p.

PIZZI, A.; STEPHANOU, A. Fast vs. Slow-reacting non-modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives. **Hols als Roh – und Werkstoff**. v.52, p. 218 – 222, 1994.

PLOMLEY, K. F.; GOTTSTEIN, J. W.; HILLS, W. R. Tannin-formaldehyde adhesives. **CSIRO Aust. For. Prod. Newsl**. v.234, p. 6 – 8, 1957.

PRANDA, J. Medium density fiberboards made from *Pinus pinaster* and *Eucalyptus globulus* wood. Part I: Chemical composition and specific surface area of defibrated wood. **Drevarsky Vyskum**. v. 2, p. 19-28, 1995.

RIALS, T. G.; KELLEY, S. S.; SO, C. Use of advantage spectroscopic techniques for predicting the mechanical properties of wood composites. **Wood and Fiber Science**. v. 34, n. 3, p. 398-407, 2002.

ROFFAEL, E.; DIX, B.; KRUG, D.; STEPHANI, B.; HENNECKE, U. Zur Feuchtebeständigkeit und Hydrolyseresistenz von mitteldichten Faserplatten (MDF). Teil 1: Einfluss des Aufschlussverfahrens und des Bindemittels auf die physikalisch-technologischen Eigenschaften von MDF. **Holztechnologie**. v.47, v.2, p: 13–19, 2006.

ROFFAEL, E.; DIX, B.; OKUM, J. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiber (MDF). **Holz als Roh – und Werkstoff**. v.58, p.301 – 305, 2000.

ROFFAEL, E.; SCHNEIDER, T.; DIX, B.; BUCHHOLZ, T. Zur Hydrophobierung von mitteldichten Faserplatten (MDF) mit Paraffinen Teil 1: Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Paraffins und des Emulgatortyps auf die Hydrophobierung von MDF. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v. 63, p. 192–203, 2005.

ROWELL, R.M., HAN, J.S., ROWELL, J.S. Characterization and factors effecting fiber properties. In: FROLLINI, E., LEÃO, A.L., MATTOSO, L.H.C. (Eds.), *Natural Polymers and Agrofibras Composites*. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, Brasil, p. 115–135, 2000.

SAMISTRARO, G. **Propriedades químicas e físicas da polpa e papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

SAMLAIC, J. Os atuais problemas e as possibilidades dos adesivos para a madeira. **Revista da Madeira**. fev. 1983.

SAWATA, K.; SHIBUSAWA, T.; OHASHI, K.; CASTELLANOS, J. R. S.; HATANO, Y. Effects of density profile of MDF on stiffness and strength of nailed joints. **Journal of Wood Science**. v. 54, n.1, p. 45 – 53, 2007.

SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura. **Fatos e Números do Brasil Florestal**. 2008, 93p

SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura. **Fatos e Números do Brasil Florestal**. 2006, 106p.

SCAFI, S.H.F., PASQUINI, C.; Identification of Counterfeit Drugs Using Near-Infrared Spectroscopy for Identification of Falsified. **The Analyst**, v.126, p. 2218 - 2224, 2001. apud CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de pinus spp por Espectroscopia óptica**. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, 2008.

SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J.C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 51, p. 2433 - 2437, 2003a.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. Application of near infrared spectroscopy to the extracted wood of a diverse range of species. **IAWA Journal**. v. 24, n.4, p. 429 – 438, 2003b.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; ILIC, J.; MATHESON, A. C. Estimation of wood stiffness of increment cores by near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Research**. v.32, p. 129–135, 2002b.

SCHIMLECK, L.R.; SUSSENBACH, E.; LEAF, G.; JONES, P. D.; HUANG, C.L. Estimation of *Pinus radiata* D. Don clear wood properties by near-infrared spectroscopy. **Journal of Wood Science**. v. 48, p. 132 – 137, 2002a.

SELLERS, T. Wood adhesive innovations and applications in North America. **Forest Products Journal**. v. 51, n 6, p. 12-22, 2001.

SELLERS, T.; McSWEEN, J. R.; NEARN, W. T. La adhehrencia en la Madera y los adhesivos. **Rev. VETAS**, p.74 – 77, 1995.

SILVA, S. A. M. **Chapa de média densidade (MDF) fabricada com Poliuretana mono-componente derivada de óleo De mamona – caracterização por método Destrutivo e por ultra-som**”. 259f. Tese (Doutorado e Construções Rurais). Faculdade De Engenharia Agrícola, Universidade Estadual De Campinas, Campinas, 2003.

SKOGLUNDA, A.; KESSLERB, W.; KESSLERB, R. W.; BRUNDINC,B.; MANDENIUSC, A. On-line spectroscopic measurements of wood chips before a continuous digester. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 70, p. 129 – 135, 2004.

SOUSA, J. S. **Utilização de adesivos à base de tanino de Acácia Negra e *Eucalyptus pellita* para fabricação de painéis OSB**. 64f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

STEFFEN, A.; VON HAAS, G.; RAPP, A.; HUMPHREY, P.; THOÈMEN, H. Temperature and gas pressure in MDF-mats during industrial continuous hot pressing. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v. 57, p.154-155, 1999.

SUBRAHMANYAM, S.V., GODIYAL, R.D., ROY, T.K., KIBBLEWHITE, R.P., Effect on refining on the cross sectional behavior of wheat straw fibre. **IPPTA Con**. Issue, 1999, p. 41 – 48.

SUCHSLAND, O.; WOODSON, G.E. Fiberboard manufacturing practices in the United States, **Agric. Handbook**. 640. Washington, DC, U. S. Department of Agriculture, 1986.

TALBOTT, J. W. Electrically alignment particleboard and fiberboard. In: Proceedings of the Washington State University Particleboard Symposium. n. 8. Pullman, Washington: WSU, 1974.

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

TERDWONGWORAKUL, A.; PUNSUWAN, V.; THANAPASE, W.; TSUCHIKAWA, S. Rapid assessment of wood chemical properties and pulp yield of *Eucalyptus camaldulensis* in Thailand tree plantations by near infrared spectroscopy for improving wood selection for high quality pulp. **Journal of Wood Science**. v. 51, p.167–171, 2005.

TIENVIERI, T., HUUSARI, E., SUNDHOLM, J., VUORIO, P., KORTELAINE, J., NYSTEDT, H. and ARTAMO, A.: In: “**Mechanical pulping**”. Book 5 of the series papermaking science and technology. Ed. J. Sundholm. Fapet Oy, Helsinki, Finland, p. 159, 1999.

TISLER, V.; AYLA, G.; WEISMANN, G. Untersuchung der Rinden extrakte von *Pinus halapensis* Mill. **Holzforschung und Holzverwertung**. v. 35, n. 5, p.113-116, 1983.

TORQUATO, L. P. **Caracterização dos painéis MDF comerciais produzidos no Brasil**. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

TOSTES, A. S. **Tanino da casca de *Eucalyptus pellita* F. Muel como fonte de adesivos para colagem de chapas de madeira aglomeradas**. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2003.

TSOUMIS, G. **Science and Technology of Wood. Structure, Properties, Utilization**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1991. 494 p.

TSUCHIKAWA, S.; TAKAHASHI, T.; TSUTSUMI, S. Nondestructive measurement of wood properties by using near-infrared laser radiation. **Forest Products Journal**. v. 50, n. 1, p. 81 - 86, 2000.

VÁZQUEZ, G.; LÓPEZ-SUEVOS, F; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J.; ANTORRENA, G; Curing process of phenol-urea formaldehyde-tannin (PUFT) adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 82, p. 143-149, 2005.

VIANA, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus***. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

WANG, S.; WINISTORFER, P. M.; YOUNG, T. M.; HELTON, C. Step-closing pressing of medium density fiberboard Part 2. Influences on panel performance and layer characteristics. **Holz als Roh – und Werkstoff**. v. 59, p. 311-318, 2001.

WATAI, L.T. Painéis derivados da madeira. São Paulo. **ABPM (Associação Brasileira de Painéis de Madeira)**. n.52, 1987, 16 p.

WIDSTEN, P. **Oxidative Activation of Wood Fibers for the Manufacture of Medium-Density Fiberboard (MDF)**. 58f. Dissertation (Doctor of Philosophy) - Department of Forest Products Technology, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2002.

WOODSON, G. E. Properties Of Medium-Density Fiberboard Related To Hardwood Specific Gravity. In: **Proceedings, Tenth Particleboard Symposium**, Wash. State Univ., Pullman, Wash. p. 175 – 192, 1976.

XING, C.; RIEDL, B.; CLOUTIER, A.; DENG, J.; ZHANG, S. Y.; UF resin efficiency of MDF as affected by resin content loss, coverage level and pre-cure. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v. 64, p. 221–226, 2006b.

XING, C.; RIEDL, J. D. B.; CLOUTIER, A.; HE, G. The effect of urea- formaldehyde resin pre-cure on the internal bond of medium density fiberboard **Holz Roh Werkst.** n. 62, p: 439–444 , 2004b.

XING, C.; ZHANG, S. Y.; DENG, J.; WANG, S. Investigation of the effects of bark fiber as core material and its resin content on three-layer MDF performance by response surface methodology. **Wood Science and Technology**. v. 41, p: 585–595, 2007b.

XING, C.; ZHANG, S. Y.; RIEDL, B.; DENG, J.; CLOUTIER, A. Medium-density fiberboard performance as affected by wood fiber acidity, bulk density, and size distribution. **Wood Science and Technology**. v.40, p. 637–646, 2006a.

XING, C; DENG, J.; ZHANG, S. Y. Effect of thermo-mechanical refining on properties of MDF made from black spruce bark. **Wood Science and Technology**. v. 41, p: 329–338, 2007a.

XING, C; RIEDL, B; CLOUTIER, A. Measurement of urea-formaldehyde resin distribution as a function of MDF fiber size by laser scanning microscopy. **Wood Science and Technology**. New York. v. 37, p. 495 – 507, 2004a.

YE, X. P.; JULSON, J.; KUO, M.; WOMAC, A.; MYERS, D. Properties of medium density fiberboards made from renewable biomass. **Biosource Technology**. v. 98, p.1077 – 1084, 2007.

YOUNGQUIST, J. A. Wood-based Composites and Panel Products. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook - Wood as an engineering material**. Madison, WI: USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory. p. 200-231, 1999.

YOUSEFI, H. Canola straw as a bio-waste resource for medium density fiberboard (MDF) manufacture. **Waste Management**. v. 29, p. 2644–2648, 2009.

APÊNDICE

TABELA 33 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO VALOR PH DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉICA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	0,485181	6	0,0808635	146,39	0,0000*
Dentro dos Grupos	0,00773333	14	0,000552381		
TOTAL (Corrigido)	0,492914	20			

* Significativo para $p < 5\%$.

N = 21.

TABELA 34 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO TEOR DE SÓLIDOS (TS%) DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	975,21	6	162,535	324,34	0,0000*
Dentro dos Grupos	7,0158	14	0,501129		
TOTAL (Corrigido)	982,225	20			

* Significativo para $p < 5\%$.

N = 21.

Tabela 35- RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO TEMPO DE FORMAÇÃO DE GEL DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	35,4656	6	5,91093	2277,60	0,0000*
Dentro dos Grupos	0,0363333	14	0,00259524		
TOTAL (Corrigido)	35,5019	20			

* Significativo para $p < 5\%$.

N = 21.

TABELA 36- RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO VISCOSIDADE DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	931714,0	6	155286,0	37,57	0,0000*
Dentro dos Grupos	57866,7	14	4133,33		
TOTAL (Corrigido)	989581,0	20			

* Significativo para $p < 5\%$.

N = 21.

TABELA 37- RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DO PARÂMETRO DENSIDADE DAS RESINAS SINTÉTICAS URÉIA-FORMALDEÍDO (UF), MELAMINA-URÉIA-FORMALDEÍDO (MUF), RESINA NATURAL À BASE DE TANINO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA E SUAS MODIFICAÇÕES COM A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	0,01280	6	0,00213333	20,36	0,0000*
Dentro dos Grupos	0,00146667	14	0,000104762		
TOTAL (Corrigido)	0,0142667	20			

* Significativo para $p < 5\%$.

N = 21.

TABELA 38 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	0,027947	10	0,0027947	4,45	0,0000*
Dentro dos Grupos	0,07605	121	0,000628512		
TOTAL (Corrigido)	0,103997	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 39 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÁXIMA ESQUERDA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	0,952259	10	0,0952259	2,16	0,0344 *
Dentro dos Grupos	2,42269	55	0,0440489		
TOTAL (Corrigido)	3,37495	65			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 66.

TABELA 40 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÍNIMA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	0,00905794	10	0,000905794	1,33	0,2400 ^{NS}
Dentro dos Grupos	0,0375625	55	0,000682955		
TOTAL (Corrigido)	0,0466204	65			

^{NS} = não significativo para $p < 5\%$.

N = 66.

TABELA 41 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÁXIMA DIREITA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	0,0273356	10	0,00273356	2,87	0,0060 *
Dentro dos Grupos	0,0524417	55	0,000953485		
TOTAL (Corrigido)	0,0797773	65			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 66.

TABELA 42 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL DENSIDADE MÉDIA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Entre Grupos	0,0115411	10	0,00115411	1,89	0,0663 ^{NS}
Dentro dos Grupos	0,0335772	55	0,000610494		
TOTAL (Corrigido)	0,0451183	65			

^{NS} = não significativo para $p < 5\%$.

N = 66.

TABELA 43 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 HORAS (VALORES MODIFICADOS PELA RAIZ QUADRADA DOS DADOS ORIGINAIS) NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	0,247639	1	0,247639	3,51	0,0632
Efeito Principal					
A: Resina	15,1955	6	2,53258	35,95	0,0000*
B: Parafina	0,510693	1	0,510693	7,25	0,0081*
Resíduo	8,66605	123	0,0704557		
TOTAL (Corrigido)	28,43	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 44 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA DE 24 HORAS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	819,579	1	819,579	83,96	0,0000*
Efeito Principal					
A: Resina	3859,36	6	643,226	65,89	0,0000*
B: Parafina	661,597	1	661,597	67,77	0,0000*
Resíduo	1200,74	123	9,7621		
TOTAL (Corrigido)	6214,41	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 45 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	0,164968	1	0,164968	0,20	0,6521
Efeito Principal					
A: Resina	47,2006	6	7,86677	9,74	0,0000*
B: Parafina	3,43089	1	3,43089	4,25	0,0414*
Resíduo	99,3491	123	0,807716		
TOTAL (Corrigido)	154,899	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 46 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 24 HORAS NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	26,3207	1	26,3207	6,51	0,0119*
Efeito Principal					
A: Resina	366,18	6	61,0301	15,10	0,0000*
B: Parafina	29,2369	1	29,2369	7,24	0,0081*
Resíduo	496,983	123	4,04051		
TOTAL (Corrigido)	914,898	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 47 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	0,0491034	1	0,0491034	7,48	0,0071*
Efeito Principal					
A: Resina	0,314787	6	0,0524645	8,00	0,0000*
B: Parafina	0,371448	1	0,371448	56,61	0,0000*
Resíduo	0,807072	123	0,00656156		
TOTAL (Corrigido)	1,62475	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 48 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	1,13343	1	1,13343	0,01	0,9300
Efeito Principal					
A: Resina	7297,38	6	1216,23	8,31	0,0000*
B: Parafina	4728,03	1	4728,03	32,31	0,0000*
Resíduo	18001,4	123	146,353		
TOTAL (Corrigido)	30138,8	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 49 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	43,4671	1	43,4671	0,26	0,6112
Efeito Principal					
A: Resina	5365,93	6	894,322	5,34	0,0001*
B: Parafina	10680,0	1	10680,0	63,81	0,0000*
Resíduo	20585,5	123	167,362		
TOTAL (Corrigido)	36136,0	131			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 132.

TABELA 50 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE RUPTURA NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	617,392	1	617,392	70,54	0,0000*
Efeito Principal					
A: Resina	600,51	6	100,085	11,44	0,0001*
B: Parafina	289,128	1	289,128	33,03	0,0000*
Resíduo	787,71	90	8,75233		
TOTAL (Corrigido)	2569,49	98			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 99.

TABELA 51 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE ELASTICIDADE NOS DIFERENTES TRATAMENTOS DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	2,42821E6	1	2,42821E6	70,54	0,0000*
Efeito Principal					
A: Resina	1,45679E6	6	242798,	11,44	0,0001*
B: Parafina	138994,	1	138994,	33,03	0,0398*
Resíduo	2,87335E6	90	31926,1		
TOTAL (Corrigido)	8,03544E6	98			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 99.

INTERAÇÕES PROPORÇÕES DE RESINA X NÍVEIS DE PARFINA

TABELA 52 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 2 HORAS APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	1,90534	1	1,90534	0,64	0,4272
Efeito Principal					
A: Resina	285,531	3	95,1769	31,78	0,0000*
B: Parafina	7,42346	1	7,42346	2,48	0,1190
Interação					
AB	41,071	3	13,6903	4,57	0,0051*
Resíduo	260,535	87	2,99466		
TOTAL (Corrigido)	607,431	95			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 96.

TABELA 53 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ABSORÇÃO DE ÁGUA EM 24 HORAS (VALORES MODIFICADOS PELA DIVISÃO POR UM DA RAIZ QUADRADA DOS DADOS ORIGINAIS) APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	0,00146123	1	0,00146123	52,60	0,0000*
Efeito Principal					
A: Resina	0,0051887	3	0,00172957	62,26	0,0000*
B: Parafina	0,00184386	1	0,00184386	66,38	0,0000*
Interação					
AB	0,000227097	3	0,0000756988	2,73	0,0490*
Resíduo	0,0024167	87	0,0000277782		
TOTAL (Corrigido)	0,0129686	95			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 96.

TABELA 54 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 2 HORAS APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	1,97235	1	1,97235	2,35	0,1292
Efeito Principal					
A: Resina	25,9671	3	8,65569	10,30	0,0000*
B: Parafina	1,94705	1	1,94705	2,32	0,1317
Interação AB	4,66127	3	1,55376	1,85	0,1444
Resíduo	73,1425	87	0,840718		
TOTAL (Corrigido)	109,738	95			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 96

TABELA 55 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL INCHAMENTO EM ESPESSURA EM 24 HORAS APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	1,12744	1	1,12744	0,30	0,5873
Efeito Principal					
A: Resina	248,443	3	82,8143	21,80	0,0000*
B: Parafina	37,3404	1	37,3404	9,83	0,0023*
Interação AB	115,3	3	38,4334	10,12	0,0000*
Resíduo	330,522	87	3,7991		
TOTAL (Corrigido)	782,126	95			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 96

TABELA 56 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PERPENDICULAR APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	0,00911281	1	0,00911281	1,83	0,1792
Efeito Principal					
A: Resina	0,157762	3	0,0525872	10,58	0,0000*
B: Parafina	0,355546	1	0,355546	71,53	0,0000*
Interação					
AB	0,1973	3	0,0657665	13,23	0,0000*
Resíduo	0,432421	87	0,00497035		
TOTAL (Corrigido)	1,36413	95			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 96

TABELA 57 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO TOPO APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	292,123	1	292,123	2,41	0,1242
Efeito Principal					
A: Resina	4292,93	3	1430,98	11,80	0,0000*
B: Parafina	5198,04	1	5198,04	42,87	0,0000*
Interação					
AB	3874,63	3	1291,54	10,65	0,0000*
Resíduo	10547,8	87	121,239		
TOTAL (Corrigido)	24000,5	95			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 96

TABELA 58 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL ARRANCAMENTO DE PARAFUSO SUPERFÍCIE APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	62,5895	1	62,5895	0,50	0,4823
Efeito Principal					
A: Resina	2684,17	3	894,722	7,12	0,0002*
B: Parafina	10554,8	1	10554,8	83,98	0,0000*
Interação					
AB	4177,9	3	1392,63	11,08	0,0000*
Resíduo					
TOTAL (Corrigido)	10935,0	87	125,689		
	30445,2	95			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 96

TABELA 59 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE RUPTURA APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	232,41	1	232,41	28,57	0,0000*
Efeito Principal					
A: Resina	372,4	3	124,133	15,26	0,0000*
B: Parafina	331,436	1	331,436	40,74	0,00008
Interação					
AB	177,942	3	59,3139	7,29	0,0003*
Resíduo					
TOTAL (Corrigido)	512,515	63	8,13516		
	2290,31	71			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 72

TABELA 60 - ANÁLISE FATORIAL DE COVARIÂNCIA PARA A VARIÁVEL MÓDULO DE ELASTICIDADE APENAS NOS TRATAMENTOS COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE TANINO DOS PAINÉIS MDF AVALIADOS

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	G.L.	Quadrado Médio	F	Probabilidade
Covariável:					
Densidade	781711,0	1	781711,0	24,98	0,0000*
Efeito Principal					
A: Resina	819941,0	3	273314,0	8,73	0,0001*
B: Parafina	246469,0	1	246469,0	7,88	0,0067*
Interação					
AB	568253,0	3	189418,0	6,05	0,0011*
Resíduo	1,97172E6	63	31297,2		
TOTAL (Corrigido)	6,36065E6	71			

* = significativo para $p < 5\%$.

N = 72

TABELA 61 – ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA AA 2H COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para AA 2h	96	9,88615			
Resina					
90% UF : 10% T	24	9,66096	0,356876	8,95163	10,3703
80% UF : 20% T	24	7,97697	0,357942	7,26552	8,68841
70% UF : 30% T	24	9,21829	0,364371	8,49406	9,94252
60% UF : 40% T	24	12,6884	0,353764	11,9852	13,3915
Parafina					
1% de parafina	48	10,1833	0,258503	9,66953	10,6971
2% de parafina	48	9,58896	0,258503	9,07515	10,1028
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	12	8,9489	0,499558	7,95597	9,94182
90% UF : 10% T, 1% de parafina	12	10,373	0,509445	9,36044	11,3856
80% UF : 20% T, 2% de parafina	12	7,45409	0,508117	6,44415	8,46403
80% UF : 20% T, 1% de parafina	12	8,49984	0,500074	7,50589	9,49379
70% UF : 30% T, 2% de parafina	12	8,34462	0,499926	7,35096	9,33828
70% UF : 30% T, 1% de parafina	12	10,092	0,524395	9,04966	11,1342
60% UF : 40% T, 2% de parafina	12	13,6082	0,534834	12,5452	14,6713
60% UF : 40% T, 1% de parafina	12	11,7685	0,549786	10,6758	12,8613

TABELA 62 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA AA 24H
 (DADOS ORIGINAIS TRANSFORMADOS POR 1/RAIZ QUADRADA DOS DADOS ORIGINAIS) COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para 1/sqrt(AA 24h)	96	0,157554			
Resina					
60% UF : 40% T	24	0,145291	0,00107744	0,14315	0,147433
70% UF : 30% T	24	0,157912	0,00110974	0,155706	0,160117
80% UF : 20% T	24	0,163629	0,00109016	0,161463	0,165796
90% UF : 10% T	24	0,163385	0,00108692	0,161225	0,165545
Parafina					
1% de parafina	48	0,162238	0,000787308	0,160673	0,163803
2% de parafina	48	0,152871	0,000787308	0,151306	0,154435
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	12	0,158783	0,00152147	0,155759	0,161807
90% UF : 10% T, 1% de parafina	12	0,167987	0,00155159	0,164903	0,171071
80% UF : 20% T, 2% de parafina	12	0,161424	0,00154754	0,158348	0,1645
80% UF : 20% T, 1% de parafina	12	0,165835	0,00152304	0,162808	0,168863
70% UF : 30% T, 2% de parafina	12	0,151537	0,0015226	0,14851	0,154563
70% UF : 30% T, 1% de parafina	12	0,164286	0,00159712	0,161112	0,167461
60% UF : 40% T, 2% de parafina	12	0,139739	0,00162891	0,136501	0,142977
60% UF : 40% T, 1% de parafina	12	0,150843	0,00167445	0,147515	0,154172

**TABELA 63 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA IE 2H
COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%**

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para IE 2h	96	5,06333			
Resina					
90% UF : 10% T	24	5,03375	0,18909	4,65791	5,40959
80% UF : 20% T	24	4,48402	0,189655	4,10706	4,86098
70% UF : 30% T	24	4,83538	0,193062	4,45165	5,21911
60% UF : 40% T	24	5,90019	0,187441	5,52763	6,27275
Parafina					
1% de parafina	48	5,21554	0,136968	4,9433	5,48777
2% de parafina	48	4,91113	0,136968	4,63889	5,18337
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	12	4,63476	0,26469	4,10865	5,16086
90% UF : 10% T, 1% de parafina	12	5,43274	0,269929	4,89623	5,96925
80% UF : 20% T, 2% de parafina	12	4,11705	0,269225	3,58193	4,65216
80% UF : 20% T, 1% de parafina	12	4,85099	0,264963	4,32435	5,37763
70% UF : 30% T, 2% de parafina	12	4,79935	0,264885	4,27287	5,32584
70% UF : 30% T, 1% de parafina	12	4,8714	0,27785	4,31915	5,42366
60% UF : 40% T, 2% de parafina	12	6,09337	0,283381	5,53011	6,65662
60% UF : 40% T, 1% de parafina	12	5,70701	0,291304	5,12801	6,28601

**TABELA 64 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA IE 24H
COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%**

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para IE 24h	96	11,3911			
Resina					
90% UF : 10% T	24	10,6596	0,401962	9,8607	11,4586
80% UF : 20% T	24	9,84368	0,403162	9,04235	10,645
70% UF : 30% T	24	10,9548	0,410404	10,1391	11,7706
60% UF : 40% T	24	14,1064	0,398456	13,3144	14,8984
Parafina					
1% de parafina	48	10,7246	0,291161	10,1459	11,3033
2% de parafina	48	12,0577	0,291161	11,479	12,6364
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	12	10,3739	0,562669	9,25556	11,4923
90% UF : 10% T, 1% de parafina	12	10,9454	0,573805	9,80487	12,0859
80% UF : 20% T, 2% de parafina	12	9,35134	0,572309	8,21381	10,4889
80% UF : 20% T, 1% de parafina	12	10,336	0,56325	9,2165	11,4555
70% UF : 30% T, 2% de parafina	12	11,8302	0,563084	10,711	12,9494
70% UF : 30% T, 1% de parafina	12	10,0795	0,590644	8,90555	11,2535
60% UF : 40% T, 2% de parafina	12	16,6753	0,602402	15,4779	17,8726
60% UF : 40% T, 1% de parafina	12	11,5375	0,619243	10,3067	12,7684

TABELA 65 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA RTP COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para RTP	96	0,318333			
Resina					
90% UF : 10% T	24	0,356524	0,0145825	0,32754	0,385508
80% UF : 20% T	24	0,345249	0,0143914	0,316644	0,373853
70% UF : 30% T	24	0,31949	0,0148745	0,289925	0,349054
60% UF : 40% T	24	0,252071	0,014472	0,223306	0,280836
Parafina					
1% de parafina	48	0,386685	0,0108206	0,365178	0,408192
2% de parafina	48	0,249982	0,0108206	0,228475	0,271489
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	12	0,298962	0,0204223	0,25837	0,339553
90% UF : 10% T, 1% de parafina	12	0,414086	0,0205743	0,373192	0,45498
80% UF : 20% T, 2% de parafina	12	0,33293	0,0207431	0,2917	0,374159
80% UF : 20% T, 1% de parafina	12	0,357568	0,0207925	0,316241	0,398895
70% UF : 30% T, 2% de parafina	12	0,259484	0,0204156	0,218905	0,300062
70% UF : 30% T, 1% de parafina	12	0,379496	0,021193	0,337372	0,421619
60% UF : 40% T, 2% de parafina	12	0,108552	0,022958	0,0629207	0,154184
60% UF : 40% T, 1% de parafina	12	0,39559	0,0217124	0,352434	0,438746

TABELA 66 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA APT COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para APT	96	69,6274			
Resina					
90% UF : 10% T	24	77,0492	2,27751	72,5224	81,576
80% UF : 20% T	24	71,3013	2,24766	66,8338	75,7688
70% UF : 30% T	24	71,3953	2,3231	66,7779	76,0128
60% UF : 40% T	24	58,7638	2,26024	54,2713	63,2562
Parafina					
1% de parafina	48	77,892	1,68997	74,533	81,251
2% de parafina	48	61,3628	1,68997	58,0038	64,7218
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	12	76,6191	3,18956	70,2795	82,9587
90% UF : 10% T, 1% de parafina	12	77,4792	3,21331	71,0924	83,866
80% UF : 20% T, 2% de parafina	12	65,5829	3,23966	59,1437	72,0221
80% UF : 20% T, 1% de parafina	12	77,0198	3,24738	70,5652	83,4743
70% UF : 30% T, 2% de parafina	12	64,07	3,18851	57,7325	70,4076
70% UF : 30% T, 1% de parafina	12	78,7206	3,30993	72,1418	85,2995
60% UF : 40% T, 2% de parafina	12	39,1793	3,58559	32,0526	46,3061
60% UF : 40% T, 1% de parafina	12	78,3482	3,39105	71,6081	85,0883

TABELA 67 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA APS COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para APS	96	89,1236			
Resina					
90% UF : 10% T	24	92,566	2,31893	87,9569	97,1751
80% UF : 20% T	24	92,1289	2,28854	87,5802	96,6777
70% UF : 30% T	24	91,8742	2,36536	87,1728	96,5756
60% UF : 40% T	24	79,9254	2,30135	75,3513	84,4996
Parafina					
1% de parafina	48	100,9	1,72071	97,4803	104,32
2% de parafina	48	77,3469	1,72071	73,9268	80,767
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	12	88,6865	3,24757	82,2316	95,1414
90% UF : 10% T, 1% de parafina	12	96,4455	3,27176	89,9425	102,949
80% UF : 20% T, 2% de parafina	12	85,2059	3,29859	78,6495	91,7622
80% UF : 20% T, 1% de parafina	12	99,052	3,30644	92,4801	105,624
70% UF : 30% T, 2% de parafina	12	77,9451	3,24651	71,4923	84,3979
70% UF : 30% T, 1% de parafina	12	105,803	3,37013	99,1049	112,502
60% UF : 40% T, 2% de parafina	12	57,5503	3,65081	50,2939	64,8067
60% UF : 40% T, 1% de parafina	12	102,301	3,45273	95,4379	109,163

TABELA 68 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA MOR COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para MOR	72	22,4315			
Resina					
90% UF : 10% T	18	23,4573	0,675648	22,1072	24,8075
80% UF : 20% T	18	25,4005	0,6916	24,0185	26,7826
70% UF : 30% T	18	21,6532	0,697885	20,2586	23,0478
60% UF : 40% T	18	19,2151	0,678597	17,859	20,5711
Parafina					
1% de parafina	36	24,7616	0,496231	23,7699	25,7532
2% de parafina	36	20,1015	0,496231	19,1099	21,0931
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	9	22,2826	0,95796	20,3682	24,1969
90% UF : 10% T, 1% de parafina	9	24,6321	0,950901	22,7319	26,5323
80% UF : 20% T, 2% de parafina	9	25,0873	0,986247	23,1164	27,0582
80% UF : 20% T, 1% de parafina	9	25,7137	0,952788	23,8097	27,6177
70% UF : 30% T, 2% de parafina	9	18,4945	0,963673	16,5688	20,4203
70% UF : 30% T, 1% de parafina	9	24,8119	0,975256	22,863	26,7608
60% UF : 40% T, 2% de parafina	9	14,5416	1,11471	12,3141	16,7692
60% UF : 40% T, 1% de parafina	9	23,8885	1,03035	21,8295	25,9475

TABELA 69 - ESTATÍSTICA DESCRITIVA DOS MÍNIMOS QUADRADOS MÉDIOS PARA MOE COM INTERVALO DE CONFIANÇA DE 95,0%

Níveis	N	Média	Erro Padrão	Limite Inferior	Limite Superior
Média Geral para MOE	72	1931,42			
Resina					
90% UF : 10% T	18	1935,2	41,9074	1851,45	2018,94
80% UF : 20% T	18	2041,37	42,8968	1955,65	2127,09
70% UF : 30% T	18	1991,1	43,2866	1904,6	2077,6
60% UF : 40% T	18	1758,03	42,0902	1673,92	1842,14
Parafina					
1% de parafina	36	1994,96	30,7789	1933,46	2056,47
2% de parafina	36	1867,88	30,7789	1806,38	1929,39
Resina x Parafina					
90% UF : 10% T, 2% de parafina	9	1944,76	59,4178	1826,03	2063,5
90% UF : 10% T, 1% de parafina	9	1925,63	58,98	1807,77	2043,49
80% UF : 20% T, 2% de parafina	9	2082,54	61,1724	1960,3	2204,79
80% UF : 20% T, 1% de parafina	9	2000,19	59,0971	1882,1	2118,29
70% UF : 30% T, 2% de parafina	9	1894,45	59,7722	1775,01	2013,9
70% UF : 30% T, 1% de parafina	9	2087,75	60,4907	1966,87	2208,63
60% UF : 40% T, 2% de parafina	9	1549,78	69,1403	1411,62	1687,95
60% UF : 40% T, 1% de parafina	9	1966,28	63,9078	1838,57	2093,99